



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

SILVANA GOLDNER

**“SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE DIFENIL-4-AMINA-
SULFONATOS DE COBRE (II) E ZINCO (II) E ESTUDO DE SUAS
INTERAÇÕES COM A POLIANILINA”**

**VITÓRIA
2010**

SILVANA GOLDNER

**“SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE DIFENIL-4-AMINA-SULFONATOS DE
COBRE (II) E ZINCO (II) E ESTUDO DE SUAS INTERAÇÕES COM A
POLIANILINA”**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química, na área de concentração Síntese e Caracterização de Materiais. Orientador: Prof. Dr. Luiz Carlos Machado.

**VITÓRIA
2010**

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Biblioteca Central da Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

Goldner, Silvana, 1987-
G619s "Síntese e caracterização de difenil-4-amina-sulfonatos de
cobre (II) e zinco (II) e estudo de suas interações com a
polianilina" / Silvana Goldner. – 2010.
97 f. : il.

Orientador: Luiz Carlos Machado.
Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal
do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Cobre. 2. Zinco. 3. Polianilina. 4. Sulfonato. I. Machado,
Luiz Carlos. II. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de
Ciências Exatas. III. Título.

CDU: 54

SILVANA GOLDNER

**“SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE DIFENIL-4-AMINA-SULFONATOS DE
COBRE (II) E ZINCO (II) E ESTUDO DE SUAS INTERAÇÕES COM A
POLIANILINA”**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química, na área de concentração Síntese e Caracterização de Materiais.

Aprovada em 03 de novembro de 2010.

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Luiz Carlos Machado
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador

Prof. Dr. Fernando Gomes de Souza Junior
Universidade Federal do Rio de Janeiro
Titular Externo

Prof. Dr. Marcos Benedito José Geraldo de Freitas
Universidade Federal do Espírito Santo
Titular Interno

Prof. Dr. Marcos Tadeu D'Azeredo Orlando
Universidade Federal do Espírito Santo
Titular Interno

A minha família, e aos queridos amigos, Fernanda e Nickson.

AGRADECIMENTOS

- A Deus, meu Refúgio e Fortaleza, que sempre está comigo.
- A minha família: papai e mamãe, pelo imenso amor e incentivo; a minha irmã Rachel pelo amor, amizade e por escutar sempre minha incrível lista de reclamações.
- Ao quase-parente Renato, pela amizade e paciência.
- As queridas amigas: Fernanda (pelo apoio mútuo, discussões, compreensão, gargalhadas, reclamações, por tudo); Maria (pela amizade durante estes anos de Inorgânica, paciência e por achar que sempre vai dar tempo); Rayelli (pelo bom senso, garra, força).
- Ao Nickson, pela amizade, pelo tempo cedido, pela iniciação científica no Autolab, pela enorme paciência.
- Ao professor Luiz Carlos Machado pela amizade, orientação e aprendizado.
- A todo pessoal do Laboratório de Química Inorgânica: Guto, Emanuel, Thiago, Renan e Rodrigo.
- Aos colegas do Laboratório de Físico-Química, especialmente a Patrícia.
- Aos demais amigos e colegas do Programa de Pós-Graduação e da UFES.
- Ao professor Marcos Freitas pela ajuda e disponibilidade nas análises eletroquímicas.
- Ao professor Jivaldo Matos Rosário, do IQ-USP, pelas análises termogravimétricas e DSC; e ao Hercílio pela colaboração.
- Ao professor Marcos Tadeu, do Departamento de Física-UFES, pelas difratometrias de Raios X, e ao Paulinho pela ajuda em decifrá-las.
- Aos professores, Flávio José da Silva e Cherlio Scandian, do Departamento de Engenharia Mecânica do Centro Tecnológico da UFES, e aos alunos Felipe e Melina, pelas micrografias eletrônicas de varredura.
- Ao Renzo e a Emanuele pelas análises CHNS e de infravermelho.
- A Professora Geisamanda pelas análises elementares de Cobre e Zinco.
- Aos professores da banca pela disponibilidade.
- Ao Programa de Pós-Graduação em Química e a UFES pela oportunidade.

Posso ter defeitos, viver ansioso
e ficar irritado algumas vezes, mas
não esqueço de que minha vida é a
maior empresa do mundo, e posso
evitar que ela vá à falência.

Ser feliz é reconhecer que vale
a pena viver apesar de todos os
desafios, incompreensões e períodos
de crise.

Ser feliz é deixar de ser vítima dos
problemas e se tornar um autor
da própria história. É atravessar
desertos fora de si, mas ser capaz de
encontrar um oásis no recôndito da
sua alma.

É agradecer a Deus a cada manhã
pelo milagre da vida.

Ser feliz é não ter medo dos próprios
sentimentos.

É saber falar de si mesmo.
É ter coragem para ouvir um "não".
É ter segurança para receber uma
crítica, mesmo que injusta.

Pedras no caminho?
Guardo todas, um dia vou construir
um castelo...

RESUMO

Neste trabalho foram obtidos dois sulfonatos metálicos: difenil-4-amina-sulfonato de Cobre (II) hexa-hidratado, $\text{Cu}(\text{DAS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, e difenil-4-amina-sulfonato de Zinco (II) penta-hidratado, $\text{Zn}(\text{DAS})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; sintetizados a partir de difenil-4-amina-sulfonato de Bário e dos sais dos respectivos íons na forma sulfato. Os sulfonatos foram caracterizados quanto aos teores elementares CHNS e dos metais. A análise de IV mostrou uma mudança de simetria no $\text{Cu}(\text{DAS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com relação ao sulfonato de Bário motivada por um novo alinhamento dos ligantes ao redor do íon Cobre e pela presença de água. A caracterização térmica empregou duas atmosferas: dinâmica de ar e N_2 . Dados da TGA/DTGA para o composto de Cobre (II) mostraram que a desidratação ocorreu em duas etapas, evidenciando o caráter distinto das ligações das moléculas de água. Sob atmosfera oxidante obteve-se um resíduo estável (CuO) enquanto que, sob atmosfera inerte foi obtido um resíduo contendo ainda carbono e uma parte sulfurada. No complexo de Zinco (II), a desidratação ocorreu em uma única etapa, obtendo-se o mesmo resíduo (ZnO) nas duas atmosferas. O conjunto das análises realizadas permitiu estabelecer uma fórmula adequada para os compostos, a localização dos sítios de ligação no ligante e o tipo de coordenação assumida pelo ligante ao redor do íon metálico. Os complexos sintetizados foram então empregados na síntese eletroquímica da polianilina, na ausência e na presença dos sulfonatos, através de ciclos sucessivos, na proporção 1:1 (Anilina:DAS) e na faixa de potencial de -0,1 a 1,5 V. Sem sulfonatos, a corrente aumentou com o número de ciclos sem que houvesse degradação. Na presença dos sulfonatos (de Sódio, Cobre e Zinco) ocorreu a oxidação do ânion DAS e por isso houve uma diminuição na corrente. Os depósitos preparados foram caracterizados por IV, que mostrou a presença dos sulfonatos e a ausência de produtos de degradação, como a p-benzoquinona. A micrografia do depósito de polianilina sem sulfonatos apresentou uma estrutura bastante porosa. Entretanto, as micrografias da polianilina com sulfonatos apresentaram estruturas mais compactas, com crescimento bidimensional para o sulfonato de Sódio, e misto para os sulfonatos de Cobre (II) e Zinco (II). A morfologia dos depósitos contribuiu diretamente nos resultados da espectroscopia de impedância eletroquímica, nos quais os depósitos contendo sulfonatos de Cobre (II) e Zinco (II) apresentaram menor resistência.

ABSTRACT

In this work two metal sulfonates were obtained: Copper (II) diphenyl-4-amine-sulfonate hexahydrate, $\text{Cu}(\text{DAS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, and Zinc (II) diphenyl-4-amine-sulfonate pentahydrate, $\text{Zn}(\text{DAS})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Both were synthesized from diphenyl-4-amine-sulfonate and barium salts of their ions in the form sulfate. The sulfonates were characterized by the elemental contents CHNS and metals. The IR analysis showed a change of the symmetry the $\text{Cu}(\text{DAS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in comparison the barium sulfonate motivated by a new alignment of the ligands around the Copper ion and the presence of water. The thermal characterization employed two atmospheres: the synthetic air and N_2 . TGA/DTGA results for the compound of Copper (II) shows that dehydration took place in two stages, showing the distinct character of the connections of water molecules. Under oxidizing atmosphere was obtained a stable residue (CuO), while, under inert atmosphere was obtained a residue containing carbon and even some sulfur. In the complex of Zinc (II), the dehydration followed in a single stage and the same residue (ZnO) was obtained in the two atmospheres. All the analysis performed allowed us to establish an appropriated formula for the compound, the location of ligand binding sites and the type of coordination assumed by the ligand around the metal ion. The complexes synthesized were then used in the electrochemical synthesis of polyaniline, in the absence and presence of sulfonate, through successive cycles, 1:1 (Aniline: DAS) and in the potential range from -0.1 to 1.5 V. Without sulfonates, the current increased with the number of cycles with no degradation. In the presence of sulfonate (Sodium, Copper and Zinc) the oxidation of the anion DAS took place leading to a decrease in current. The deposits were characterized by IR, showing the presence of sulfonate and the absence of degradation products, such as p-benzoquinone. The micrograph of the deposit polyaniline without sulfonate showed a very porous structure. However, micrographs of polyaniline with sulfonates showed structures more compact, with two-dimensional growth for the Sodium sulfonate, and mixed for Copper (II) and Zinc (II) sulfonates. The morphology of the deposits has contributed directly to the results of the electrochemical impedance spectroscopy, since the deposits containing sulfonate Copper (II) and Zinc (II) showed lower resistance.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Modos de Coordenação para os ligantes sulfonato. ²⁹	22
Figura 2 – Ânion difenil-4-amina-sulfonato (DAS).	24
Figura 3 – A estrutura de $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$ e as distâncias de ligação Cu-N em <i>pm</i> com os desvios-padrão entre parênteses. ³⁸	26
Figura 4 – Radicais catiônicos de Anilina em meio Ácido. ²⁷	30
Figura 5 – Formas básicas da polianilina. ⁷	32
Figura 6 – Formação do sal esmeraldina pela protonação da base esmeraldina. ⁴³	32
Figura 7 – a) Molécula de difenil-4-amina-sulfonato de sódio (NaDAS); b) Oligômero de polianilina dopada com a molécula de NaDAS. ⁵⁹	35
Figura 8 – Esquema da síntese da difenil-4-amina sulfonato de Bário.	39
Figura 9 – Esquema da síntese da difenil-4-amina sulfonato de Cobre (II).	40
Figura 10 – Esquema da síntese da difenil-4-amina sulfonato de Zinco (II).	41
Figura 11 - Esquema da microdestilação da anilina em presença de zinco.	44
Figura 12 – Esquema da célula eletroquímica: (a) Eletrodo auxiliar de Platina; (b) Eletrodo de Referência de Ag/AgCl; (c) Eletrodo de Trabalho de Aço AISI 304.	45
Figura 14 - Análise por infravermelho do ligante $\text{Ba}(\text{DAS})_2$ e dos compostos $\text{Cu}(\text{DAS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Zn}(\text{DAS})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.	51
Figura 15 - Análise por infravermelho do ligante $\text{Ba}(\text{DAS})_2$ e dos compostos $\text{Cu}(\text{DAS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Zn}(\text{DAS})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1800 a 900 cm^{-1}).	52
Figura 16 - Caracterização termogravimétrica da $\text{Cu}(\text{DAS})_2$ em atmosfera dinâmica de ar.	54
Figura 17 – Análise por infravermelho do composto $\text{Cu}(\text{DAS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e de seu resíduo a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera dinâmica de ar.	55
Figura 18 - Caracterização por Raios X do resíduo $(\text{CuO})^{64,65}$ do composto $\text{Cu}(\text{DAS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.	56
Figura 19 - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) do composto $[\text{Cu}(\text{DAS})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.	57
Figura 20 - Caracterização termogravimétrica da $\text{Cu}(\text{DAS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em atmosfera de Nitrogênio.	58
Figura 21 - Análise por infravermelho do composto $\text{Cu}(\text{DAS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e de seu resíduo a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera de Nitrogênio.	59

Figura 22 - Caracterização por Raios X do resíduo a 1000 °C do composto $\text{Cu}(\text{DAS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.	60
Figura 23 - Caracterização termogravimétrica da $\text{Zn}(\text{DAS})_2$ em atmosfera dinâmica de ar.	61
Figura 24 - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) do composto $[\text{Zn}(\text{DAS})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.	62
Figura 25 - Caracterização termogravimétrica da $\text{Zn}(\text{DAS})_2$ em atmosfera de Nitrogênio.	63
Figura 26 - Caracterização por Raios X dos resíduos $(\text{ZnO})^{66}$ do composto $\text{Zn}(\text{DAS})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, obtidos em atmosferas dinâmica de ar e Nitrogênio.	64
Figura 27 – Voltametrias Cíclicas (velocidade de varredura: 10 mV/s) do aço AISI 304 em: H_2SO_4 (0,1 mol/L), Anilina/ H_2SO_4 (0,1 mol/L) e $\text{NaDAS}/\text{H}_2\text{SO}_4$ (0,1 mol/L).	67
Figura 28 – Voltametrias Cíclicas (velocidade de varredura: 10 mV/s) do aço AISI 304 para a solução de Anilina/ H_2SO_4 (0,1 mol/L) no primeiro e segundo ciclos (0,7 a 1,5 V).	69
Figura 29 – Voltametrias Cíclicas (velocidade de varredura: 10 mV/s) do aço AISI 304 em: Anilina/ H_2SO_4 (0,1 mol/L), $\text{NaDAS}/\text{H}_2\text{SO}_4$ (0,1 mol/L) e $\text{NaDAS}/\text{Anilina}/\text{H}_2\text{SO}_4$ (0,1 mol/L).	70
Figura 30 – Voltametrias Cíclicas (velocidade de varredura: 10 mV/s) do aço AISI 304 no sistema $\text{NaDAS}/\text{Anilina}/\text{H}_2\text{SO}_4$ em diferentes proporções.	71
Figura 31 – Voltametrias Cíclicas (velocidade de varredura: 10 mV/s) do aço AISI 304: (a) NaDAS , $[\text{Cu}(\text{DAS})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Zn}(\text{DAS})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ com Anilina 0,1 mol/L em H_2SO_4 0,1 mol/L.	73
Figura 33 – Voltametrias Cíclicas sucessivas do aço AISI 304 (20 ciclos e velocidade de varredura: 10 mV/s): a) $\text{NaDAS}/\text{Anilina}/\text{H}_2\text{SO}_4$; b) $[\text{Zn}(\text{DAS})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}/\text{Anilina}/\text{H}_2\text{SO}_4$; c) $[\text{Cu}(\text{DAS})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Anilina}/\text{H}_2\text{SO}_4$.	76
Figura 34 – Relação Corrente/Área no potencial de 1,0 V pelo número de Ciclos....	77
Figura 35 - Análise por infravermelho da polianilina e da polianilina com o composto $\text{Cu}(\text{DAS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.	78
Figura 36 – Microscopia Eletrônica de Varredura do depósito polimérico da Polianilina sem sulfonato obtido por voltametria cíclica (20 ciclos) com ampliações de 5000 (a) e 15000 (b) vezes.	80
Figura 37 – Microscopia Eletrônica de Varredura do depósito polimérico da	

Polianilina com NaDAS obtido por voltametria cíclica (20 ciclos) com ampliações de 5000 (a) e 15000 (b) vezes.	81
Figura 38 – Microscopia Eletrônica de Varredura do depósito polimérico da Polianilina com $\text{Cu}(\text{DAS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ obtido por voltametria cíclica (20 ciclos) com ampliações de 5000 (a) e 15000 (b) vezes.	82
Figura 39 – Microscopia Eletrônica de Varredura do depósito polimérico da Polianilina com $\text{Zn}(\text{DAS})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ obtido por voltametria cíclica (20 ciclos) com ampliações de 5000 (a) e 15000 (b) vezes.	83
Figura 40 – Representação de Nyquist dos valores de impedância para o aço, para a anilina e para a anilina com os sulfonatos de Sódio, Cobre e Zinco depois de 20 varreduras.	85
Figura 41 – (a) Representação de Nyquist com os valores de impedância simulados; (b) Circuito equivalente para os depósitos de anilina e de anilina com os sulfonatos de Sódio, Cobre e Zinco depois de 20 varreduras.	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades dos Complexos e Compostos de Cobre nos estados de oxidação I e II.....	26
Tabela 2 – Reagentes utilizados nas sínteses dos sulfonatos metálicos.	37
Tabela 3 – Reagentes utilizados na preparação da polianilina.....	38
Tabela 4 – Composição química do Aço Austenítico 304. ⁶⁰	38
Tabela 5 – Reagentes e Solventes com suas respectivas funções na preparação e caracterização dos depósitos de polianilina.	38
Tabela 6 – Dados para a Análise Elementar de Cu e Zn por Absorção Atômica com Chama.....	42
Tabela 7 - Análise Elementar de Cobre, Zinco, Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio e Enxofre da $[Cu(DAS)_2].6H_2O$ e $[Zn(DAS)_2].5H_2O$	50
Tabela 8 - Comparação das frequências de infravermelho. ^{2,17,18,32,59,61,62,63}	52
Tabela 9 - Atribuições das perdas em atmosfera dinâmica de ar. ¹⁷	54
Tabela 10 - Atribuições das perdas em atmosfera de Nitrogênio. ¹⁷	58
Tabela 11 - Atribuições das perdas em atmosfera dinâmica de ar. ¹⁷	61
Tabela 12 - Atribuições das perdas em atmosfera de Nitrogênio. ¹⁷	63
Tabela 13 – Picos experimentais em 2 θ para os resíduos das análises termogravimétricas sob atmosferas dinâmica de ar e Nitrogênio.....	64
Tabela 14 – Concentrações de NaDAS e Anilina.	71
Tabela 15 - Comparação das frequências de infravermelho para os depósitos. ⁶¹	79
Tabela 16 – Valores dos componentes do circuito equivalente e estimativas de erro.	86

LISTA DE SIGLAS E DE ABREVIATURAS

AISI 304 - Aço Austenítico 304

CHNS - Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio e Enxofre

DAS - Difenil-4-amina-sulfonato

DRX - Difractometria de Raios X

DSC - Calorimetria Diferencial Exploratória

EIE - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

IV - Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho

LCO - Lâmpada de Catodo Oco

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

TGA - Análise Termogravimétrica

VC - Voltametria Cíclica

SUMÁRIO

CÁPITULO 1: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	17
1.1 INTRODUÇÃO	18
1.2 OBJETIVOS	20
1.2.1 OBJETIVOS GERAIS.....	20
1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
CÁPITULO 2: CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	21
2.1 SULFONATOS METÁLICOS	22
2.2 QUÍMICA DOS METAIS DO BLOCO <i>d</i>.....	25
2.2.1 COBRE	25
<i>a) Estados de Oxidação.....</i>	<i>25</i>
<i>b) Redução</i>	<i>27</i>
2.2.2 ZINCO	28
2.3 SULFONATOS E POLIANILINA	30
2.3.1 POLIANILINA: CARACTERÍSTICAS GERAIS	30
2.3.2 POLIANILINA E SULFONATOS METÁLICOS	33
CÁPITULO 3: PARTE EXPERIMENTAL	36
3.1 REAGENTES E SOLUÇÕES	37
3.1.1 SULFONATOS METÁLICOS.....	37
3.1.2 POLIANILINA.....	38
3.2 MÉTODOS.....	39
3.2.1 SÍNTESE DOS SULFONATOS METÁLICOS.....	39
<i>a) Preparação do Ligante.....</i>	<i>39</i>
<i>b) Síntese do Sulfonato de Cobre.....</i>	<i>39</i>
<i>c) Síntese do Sulfonato de Zinco</i>	<i>40</i>
3.2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS SULFONATOS METÁLICOS	42
<i>a) Análise Elementar de Cobre e Zinco por Absorção Atômica com Chama</i> <i>.....</i>	<i>42</i>
<i>b) Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio e Enxofre (CHNS)</i> <i>.....</i>	<i>42</i>
<i>c) Espectros de Absorção na região do Infravermelho (IV).....</i>	<i>42</i>
<i>d) Análises Termogravimétricas (TGA)</i>	<i>42</i>

e) Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	43
f) Espectros de Absorção na região do Infravermelho (IV) dos Resíduos...	43
g) Difrátogramas de Raios X (DRX) dos Resíduos	43
3.2.3 PREPARAÇÃO DA POLIANILINA.....	44
a) Destilação da Anilina.....	44
b) Voltametrias Cíclicas dos Sulfonatos com a Anilina.....	44
3.2.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES OBTIDOS	46
a) Espectros de Absorção na região do Infravermelho (IV).....	46
b) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	46
c) Espectros de Impedância Eletroquímica (EIE).....	46
CÁPITULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS SULFONATOS METÁLICOS	48
4.1.1 SÍNTESE DOS SULFONATOS METÁLICOS.....	48
4.1.1.1 Preparação do Ligante Ba(DAS) ₂	48
4.1.1.2 Síntese do Sulfonato de Cobre.....	48
4.1.1.3 Síntese do Sulfonato de Zinco	49
4.1.2 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DOS SULFONATOS METÁLICOS	50
4.1.2.1 Análise Elementar	50
4.1.2.2 Espectros de Absorção na região do Infravermelho (IV)	51
4.1.3 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DOS SULFONATOS METÁLICOS	54
4.1.3.1 Difenil-4-amina-sulfonato de Cobre	54
a) Atmosfera dinâmica de ar	54
b) Atmosfera de Nitrogênio	57
4.1.3.2 Difenil-4-amina-sulfonato de Zinco	61
a) Atmosfera dinâmica de ar	61
b) Atmosfera de Nitrogênio	62
c) Raios X dos Resíduos a 1000 °C.....	64
4.1.4 REAÇÕES PROPOSTAS E RENDIMENTO	65
4.1.4.1 Difenil-4-amina-sulfonato de Cobre	65
4.1.4.2 Difenil-4-amina-sulfonato de Zinco	66
4.2 ESTUDO ELETROQUÍMICO DOS SULFONATOS COM A ANILINA.....	67
4.2.1 VOLTAMETRIA CÍCLICA DOS COMPONENTES DA SÍNTESE	67
4.2.1.1 Componentes Isolados	67

4.2.1.2 Sulfonato/Anilina	69
4.2.1.3 Escolha da proporção ótima dos Reagentes	70
4.2.1.4 Voltametrias Cíclicas com os Sulfonatos sintetizados	72
4.2.2 OBTENÇÃO DOS FILMES DE POLIANILINA	74
4.2.2.1 Polianilina sem os Sulfonatos	74
4.2.2.2 Polianilina com os Sulfonatos	75
4.2.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE POLIANILINA	78
a) Espectros de Absorção na região do Infravermelho (IV)	78
b) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	79
c) Espectros de Impedância Eletroquímica (EIE)	84
CÁPITULO 5: CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	87
5.1 CONCLUSÕES	88
5.2 PERSPECTIVAS FUTURAS	90
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91

.....

CÁPITULO 1:

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

.....

1.1 INTRODUÇÃO

Materiais híbridos inorgânicos-orgânicos tem despertado grande interesse devido às suas aplicações nas separações química e catálise.¹ Entre os materiais estudados destacam-se os sulfonatos metálicos. Os sulfonatos mais conhecidos são os alquilbenzenosulfonatos lineares, amplamente utilizados como detergentes e surfactantes sintéticos. Sulfonatos metálicos também são adequados ao uso como catalisadores homogêneos nas sínteses de compostos orgânicos em sistemas bifásicos, em troca iônica e como inibidores de corrosão.^{2,3,4,5} Além disso, sulfonatos alifáticos e aromáticos despertam especial interesse enquanto dopantes de polímeros orgânicos em filmes eletroquímicos e químicos, ao conferir ao polímero uma gama de propriedades elétricas e mecânicas, além de estabilidade para os filmes.⁵

Entre os vários polímeros condutores existentes, como o polipirrol e o politiofeno, a polianilina se destaca devido a sua alta condutividade, boa reversibilidade redox, facilidade de preparação, baixo custo e estabilidade em ar.^{6,7,8,9} Essas características são favoráveis em aplicações como baterias recarregáveis, eletrocatalise, sensores, proteção contra a corrosão e proteção contra a interferência eletromagnética.¹⁰ Devido à baixa solubilidade da polianilina, dopantes orgânicos volumosos, como o ácido benzenosulfônico, ácido cânfor sulfônico e ácido dodecilbenzenosulfônico, têm sido introduzidos em sua cadeia polimérica, permitindo a penetração dos solventes. Além deste aumento na solubilidade, esses dopantes também são capazes de modificar propriedades do polímero, como morfologia e condutividade.^{6,10,11,12,13} Um exemplo de sulfonato metálico, a difenil-4-amina-sulfonato de sódio, denominada aqui NaDAS, foi investigada em reações de homo e co-polimerização química com a anilina, para formação de polímeros condutores solúveis em água. Os co-polímeros resultantes apresentaram condutividades que variam entre a do homo-polímero e da polianilina.⁶

Outra vantagem oferecida pelos sulfonatos é a versatilidade de produtos que podem ser obtidos através de sua decomposição térmica.^{14,15,16,17,18} A partir dos sulfonatos, é possível obter, em atmosfera oxidante: sulfatos ou misturas de sulfatos/óxidos de metais alcalinos-terrosos; óxidos de metais d ; e oxissulfatos para os elementos da

série lantanídica.^{15,16} Sob atmosfera de nitrogênio, sulfetos e metais podem ser obtidos a partir dos respectivos sulfonatos de metais de transição, e oxissulfatos e oxissulfetos a partir de sulfonatos de elementos lantanídeos.^{18,19}

Além do mais, descobriu-se que os sulfonatos produzem modificações estruturais nos óxidos resultantes de sua decomposição térmica.^{14,15,16,17,18} A morfologia do Fe_3O_4 , por exemplo, pode ser estabilizada por surfactantes. Se forem aniônicos, a interação com o oxigênio ligado ao Fe será menor na superfície das partículas, modificando menos as distâncias originais da ligação; se forem catiônicos, prendem-se ao átomo de oxigênio e aumentam expressivamente a distância de ligação (Fe-O) na superfície, ordenando as nanopartículas e suprimindo as vibrações atômicas nas superfícies das partículas.^{17,20}

Assim, as modificações estruturais provocadas pelos sulfonatos nos óxidos podem melhorar o desempenho destes dependendo da destinação que lhes será dada. Os óxidos de metais *d* encontram aplicações em diversas áreas da química. O CuO , por exemplo, pode ser empregado como sensor de gás, em catálise, em eletrodos, e como corante sensível (substituindo a Platina) em células solares.^{21,22,23,24,25} Por outro lado, o ZnO pode ser usado em dispositivos ópticos-eletrônicos, catálise, diodos emissores de luz, fotodetectores e células solares.^{26,27}

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 OBJETIVOS GERAIS

Investigar a interação direta do surfactante aniônico difenil-4-amina-sulfonato (DAS) usado como ligante com os íons Cobre (II) e Zinco(II) em solução aquosa; e associar a influência de propriedades moleculares tais como, estabilidade, reatividade e estrutura geométrica dos compostos dopantes difenil-4-amina-sulfonato nas propriedades da polianilina sintetizada eletroquimicamente.

1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Sintetizar e caracterizar, térmica e espectroscopicamente, os complexos formados pelo ânion difenil-4-amina-sulfonato e os íons Cobre (II) e Zinco (II) em meio aquoso; de forma a viabilizar uma rota de síntese de fácil execução e com baixo custo.

O comportamento espectroscópico dos complexos de Cobre (II) e Zinco (II) (na região do Infravermelho) será destinado a complexação dos íons Cobre (II) e Zinco (II) e o grau de hidratação destes complexos. O comportamento térmico (DSC e TGA), em atmosfera inerte e oxidante, permitirá observar os processos de perda de massa quanto à temperatura e a quantidade de energia envolvida, além do tipo de resíduo que será obtido (IV e DRX). A atribuição de uma fórmula molecular aos compostos completará os processos de caracterização.

Em complemento, as propriedades dos sulfonatos metálicos serão investigadas pela adição destes à polianilina, por meio de Voltametria Cíclica, Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

.....

CÁPITULO 2:

CONSIDERAÇÕES GERAIS

.....

2.1 SULFONATOS METÁLICOS

O enxofre pode formar três tipos de oxiácidos orgânicos: os ácidos sulfênicos, $R-SOH$; os ácidos sulfínicos, $R-SO_2H$; e os ácidos sulfônicos, $R-SO_3H$. Os ácidos mais estáveis e comuns são os sulfônicos. Eles são fortes, incolores, inodoros e produzem sais solúveis em água, os sulfonatos, através de reações ácido-base.^{2,14,28} Os sulfonatos também podem ser obtidos pela oxidação de sulfinatos ou pela sulfonação do material de partida.²⁹

Os grupamentos sulfonatos podem coordenar-se a diversos centros metálicos, desde metais alcalinos e alcalinos-terrosos, até metais *d* e *f*.^{1,2,30} Porém, dependendo do radical orgânico (*R*) ligado ao grupo sulfonato, este poderá não deslocar o solvente da esfera de coordenação primária de certos metais de transição, atuando apenas como contra-ânions não-coordenados.¹

Os ligantes do tipo sulfonato apresentam uma grande variedade de modos de coordenação, se comportando como ligantes monodentados, bidentados e tridentados. Os três átomos de oxigênio ligados ao átomo central de enxofre podem coordenar-se a até seis centros metálicos, conforme mostra Figura 1.^{1,29,31}

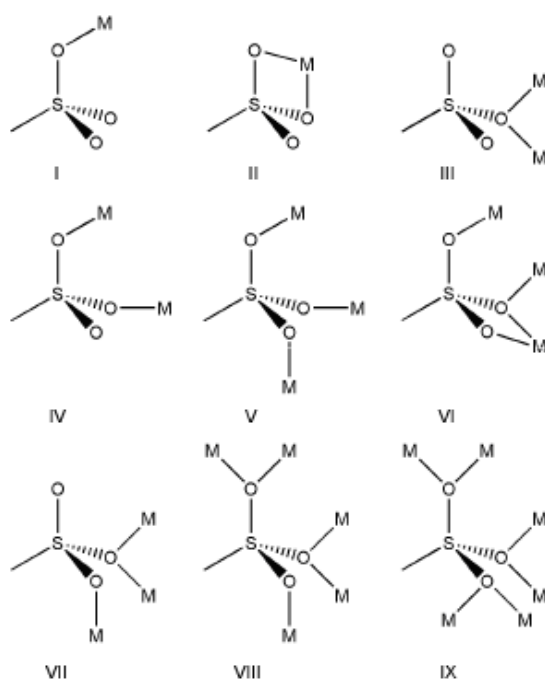


Figura 1 – Modos de Coordenação para os ligantes sulfonato.²⁹

Em muitos complexos, os sulfonatos atuam como ligantes bidentados (Figura 1, II e VI); isso porque ligantes polidentados substituem pelo menos dois ligantes monodentados, aumentando o número de íons, de moléculas ou de radicais livres, o que resulta num aumento de entropia, favorecendo ainda mais a formação dos complexos. Porém, na presença de ligantes com grandes dimensões, que apresentam tensões em suas estruturas, a coordenação com os centros metálicos se dará com menor número de átomos.¹

Ligantes sulfonatos ($R-SO_3$) ligados a grupos R doadores de elétrons, como grupos alquila e arila, geralmente conseguem se coordenar aos centros metálicos deslocando a água da esfera de coordenação primária. Entre os sulfonatos já estudados, destacam-se os metanosulfonatos e p-toluenosulfonatos que atuam como ânions coordenantes de metais alcalinos-terrosos, metais de transição e lantanídeos. A presença de água de cristalização não coordenada à esfera primária nestes complexos foi investigada por meio das temperaturas de desidratação dos mesmos em atmosfera de ar e nitrogênio.^{14,15,16,28,32}

O complexo de p-toluenosulfonato e o-fenantrolina de Cobre (II), sintetizado por Yang² mostrou, que os ligantes sulfonatos conseguem coordenar-se parcialmente aos metais. Neste caso, o íon Cobre (II) encontra-se coordenado a um átomo de oxigênio do sulfonato, a dois átomos de nitrogênio da o-fenantrolina e a duas moléculas de água.

Ligantes sulfonatos também conseguem coordenar-se ao Chumbo (II). Com o ligante m-aminobenzenosulfonato, o Chumbo (II) apresentou número de coordenação oito, com dois grupos sulfonatos bidentados, dois grupos sulfonatos monodentados e dois grupos amino. Já com o ânion ligante sulfoisofталato, o Chumbo (II) coordenou-se através de um grupo carboxilato bidentado, dois grupos carboxilato monodentados, um oxigênio do sulfonato e um ânion OH.³³

Os ácidos 4-hidróxi-benzenosulfônico e 4-hidróxi-5-nitro-1,3-benzenodisulfônicos também já foram usados na síntese de sulfonatos de Bário (II). Nos dois casos, o íon Bário apresentou número de coordenação nove, com os sulfonatos em sua esfera de coordenação.¹

Entretanto, ligantes sulfonatos ligados a grupos retiradores de elétrons, como trifluorometanossulfonatos, não conseguem entrar na esfera de coordenação dos metais. O trifluorometanossulfonato de Hólmio e Neodímio, por exemplo, apresentou nove moléculas de água ligadas ao cátion central apresentando simetria C_{3h} , na qual os ânions trifluorometanossulfonatos estão fora da esfera de coordenação do metal.³⁴

Neste estudo, o ligante escolhido foi o difenil-4-amina-sulfonato (Figura 2). Esse ânion ligante vem sendo utilizado na preparação de complexos metálicos a partir dos respectivos sais de metais alcalinos e alcalinos-terrosos.^{17,18}

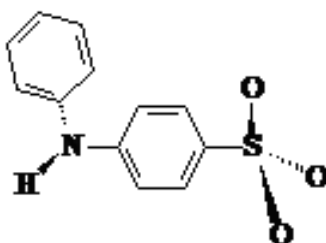


Figura 2 – Ânion difenil-4-amina-sulfonato (DAS).

A interação do ligante DAS com metais *d* e *f* tem sido demonstrada pela estabilização térmica dos compostos produzidos bem como, pelas possibilidades de coordenação deste ligante. Na complexação do Lantânio, por exemplo, dois compostos diferentes foram obtidos em condições reacionais levemente alteradas, o que era inesperado para íons lantanídeos.¹⁸

No caso da complexação com íons Ferro (III), o estado de oxidação foi alterado de Ferro (III) para Ferro (II) em solução aquosa, a temperatura ambiente e na forma sulfato. A redução do Ferro foi promovida pelo excesso de DAS, que se degrada com a redução do íon metálico. A caracterização térmica mostra que o complexo de Ferro reduzido pela DAS produziu como resíduo de sua decomposição térmica, em atmosfera oxidante, a hematita (Fe_2O_3) que contém somente íons de Fe (III), demonstrando a instabilidade do complexo.¹⁷

2.2 QUÍMICA DOS METAIS DO BLOCO *d*

Os elementos químicos do bloco *d* têm propriedades químicas importantes derivadas de seus vários estados de oxidação, o que possibilita a eles uma grande facilidade em formar complexos e compostos organometálicos, assim como, habilidade para participar de processos catalíticos e bioquímicos.³⁵ A facilidade com que alguns metais de transição mudam os seus estados de oxidação faz com que os íons desses metais sejam responsáveis pela a maioria dos processos redox que ocorrem na natureza, diretamente ou através de um mecanismo catalisador.³⁶ Entre os metais *d*, os escolhidos para a complexação com o difenil-4-amina-sulfonato, foram o Cobre e o Zinco.

2.2.1 COBRE

O Cobre é um elemento químico essencial para os seres humanos e animais. Um grande número de proteínas e enzimas que contém Cobre é conhecido, como o citocromo *c* e a superóxido dismutase, que estão envolvidas em importantes funções bioquímicas. Ele é encontrado em diversos minérios, como a calcopirita (CuFeS_2), a calcocita (Cu_2S), a malaquita ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$) e a cuprita (Cu_2O).^{37,38}

a) Estados de Oxidação

O Cobre apresenta configuração $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$ no seu estado fundamental e tem dois estados principais de oxidação: (I) e (II). No estado (I), a maioria dos compostos simples e dos complexos de Cobre são diamagnéticos e incolores, como consequência da configuração d^{10} , conforme mostra a Tabela 1. Existem algumas exceções, tais como o Cu_2O , que pode ser amarelo ou vermelho, e o CuI , que é marrom; porém nestes casos a cor se deve as transições de transferência de carga, e não as transições *d-d*.³⁸

Já os complexos e compostos de Cobre (II) são coloridos e paramagnéticos, pois o Cobre (II) possui um orbital parcialmente preenchido (configuração eletrônica d^9) para onde pode ser promovido o elétron (transições *d-d*), como mostra a Tabela 1. Quase todos os complexos e compostos de Cobre (II) são azuis ou verdes, apesar

de os íons tetraédricos $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ serem amarelos.³⁸

Tabela 1 – Propriedades dos Complexos e Compostos de Cobre nos estados de oxidação I e II.

Estados de Oxidação	Configuração	Magnetismo	Cor
I	d^{10}	diamagnéticos	incolors
II	d^9	paramagnéticos	verdes ou azuis

A química inorgânica dos complexos de Cobre (II) é fascinante, pois ele pode apresentar diferentes números de coordenação (4-8) com suas respectivas geometrias, sofre distorção de Jahn-Teller e é um dos íons constituintes da maioria dos supercondutores.³⁷ Devido à configuração eletrônica d^9 , o preenchimento dos orbitais não é simétrico com distribuição eletrônica: $(t_{2g})^6 (e_g)^3$; o que irá favorecer a distorção de Jahn-Teller, ou seja, a formação de um octaedro distorcido.³⁸ O complexo $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$, que tem duas ligações longas e quatro mais curtas, ilustra este efeito (Figura 3).³⁹

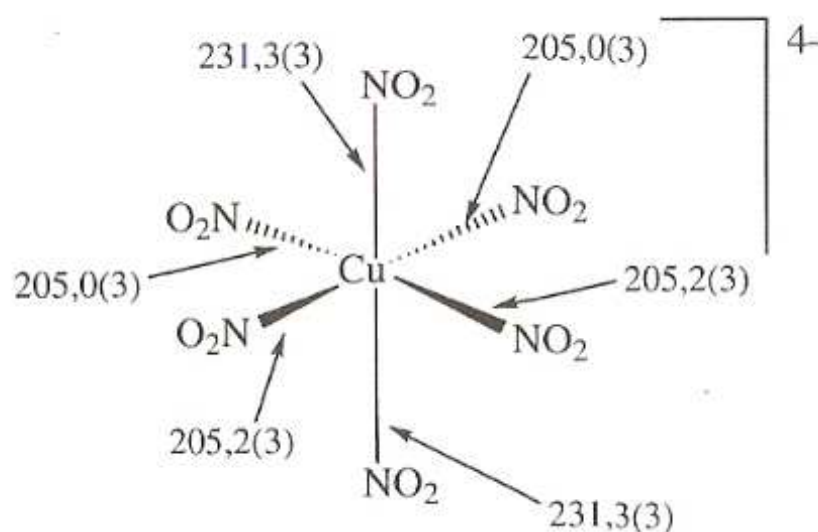


Figura 3 – A estrutura de $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$ e as distâncias de ligação Cu-N em *pm* com os desvios-padrão entre parênteses.³⁸

A distorção ocorre porque o orbital dx^2-y^2 está sob influência de quatro ligantes, enquanto dz^2 está sob influência de apenas dois ligantes. Como consequência disso, a energia de dx^2-y^2 aumenta mais que a de dz^2 , ocorrendo quebra de degenerescência dos orbitais de e_g . Por isso os elétrons de e_g são assim distribuídos: $(dz^2)^2 (dx^2-y^2)^1$. Esse preenchimento impede que ao longo do eixo +z e -z os ligantes se aproximem tanto do Cobre como ao longo dos eixos +x e -x e +y e a-y, acontecendo a distorção. Isso implica numa estrutura distorcida (rutilo: TiO_2) do

Cobre (II) com o número de coordenação seis, tornando os complexos muito estáveis. Devido a essa distorção, o único íon simples hidratado encontrado em solução é o Cobre (II). O íon Cobre (I), que tem um nível *d* completo, sofre desproporcionamento em água, e em consequência só existe na forma de compostos insolúveis ou complexos.³⁸

b) Redução

O íon Cobre (II) é reduzido a Cobre (I) por agentes como iodetos, cianetos e carbonilas, formando complexos tetraédricos de número de coordenação quatro. A geometria tetraédrica é a preferida por complexos de Cobre (I) porque ela lhes dá maior estabilidade que a octaédrica. Com a configuração d^{10} os seus orbitais em e_g estão preenchidos $(dz^2)^2 (dx^2-y^2)^2$ e há uma forte repulsão quando os ligantes se aproximam na direção dos eixos; logo, como não há orbitais vazios, não ocorre distorção e os complexos octaédricos são altamente instáveis. Além disso, ligantes volumosos e fortes, como o CO e CN^- , ficam impedidos estericamente na geometria octaédrica. Assim, a geometria tetraédrica é a preferida por complexos de Cobre (I), pois os ligantes não se aproximarão na direção dos eixos e ficarão mais distantes uns dos outros estabilizando o complexo.

O potencial necessário para a redução do Cobre (II) a Cobre (I) é de + 0,15 V. A adição de iodeto de potássio (KI) a solução contendo Cobre (II), por exemplo, provoca a redução a Cobre (I) produzindo o iodeto cuproso (CuI). Já os íons cianetos reagem como agentes redutores e agentes complexantes. Quando cianeto de potássio (KCN) é adicionado a uma solução de sulfato cúprico ($CuSO_4$) ocorre a redução com a precipitação de cianeto cuproso ($CuCN$). Este reage com o excesso de cianeto (CN^-), formando um complexo solúvel tetracoordenado, o $[Cu(CN)_4]^{3-}$. Isso pode ser observado na equação abaixo:³⁸



(1)

Materiais orgânicos, na presença de luz solar, também podem reduzir o Cobre (II) a Cobre (I); porém, o oxigênio molecular promove a re-oxidação do metal. O aumento da intensidade da radiação ultravioleta aumenta a formação de Cobre (I) a partir de Cobre (II) e, em certas condições, é estabelecido um equilíbrio fotorredução/re-oxidação. A fotorredução é acompanhada pela oxidação do material orgânico e por isso, este é um método usado em várias ações para a fotodegradação de poluentes orgânicos. A fotorredução de complexos de Cobre (II) é derivada, em sua maioria, da reatividade dos estados excitados pela luz solar, quando a energia de ionização dos ligantes coordenados ao Cobre (II) não é muito alta. O Cobre (I) produzido é então re-oxidado pelo oxigênio molecular em questão de milésimos de segundos, reduzindo a concentração de Cobre (I) e produzindo $O_2\bullet^-$ e H_2O_2 .

Assim, cuidados especiais foram implementados para se evitar a fotodegradação do ligante orgânico, como por exemplo, a utilização de ânions sulfato, que são altamente coordenantes e capazes de priorizar a interação do Cobre (II) com o surfactante $R-SO_3$.³⁶

2.2.2 ZINCO

O Zinco é o elemento mais abundante do Grupo 12 e exerce um papel importante nos sistemas enzimáticos de animais e de plantas. É encontrado em enzimas como: a anidrase carbônica, que está presente nas células vermelhas do sangue e participa do processo de respiração acelerando a absorção e a liberação de CO_2 e regulando o pH; e a carboxipeptidase, presente no suco pancreático para a digestão de proteínas.^{35,38}

Todos os elementos do grupo do Zinco apresentam uma configuração eletrônica $d^{10}s^2$, formando geralmente íons M^{2+} devido à remoção dos elétrons s . Assim, o Zinco não tem valência variável e apresenta facilidade de oxidação, com potencial padrão de - 0,76 V, sendo um bom redutor. Como a sua configuração eletrônica é d^{10} , não é possível a ocorrência de transições $d-d$; por isso, muitos de seus compostos e complexos são brancos.^{35,38}

O íon Zn^{2+} forma complexos com ligantes doadores de O, com ligantes doadores de N e S, e também com haletos. Não são conhecidos complexos com ligantes formadores de ligações π , como CO, NO ou alcenos. Contudo o Zn forma complexos com CN^- , por exemplo, $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$. São conhecidos complexos com números de coordenação de 2 a 8. Como possuem configuração eletrônica d^{10} , a energia de estabilização do campo cristalino é igual a zero.

Os complexos de Zn são geralmente tetracoordenados e tetraédricos, devido ao pequeno raio iônico e a configuração d^{10} do Zn^{2+} . Os complexos octaédricos não são muito estáveis devido a configuração d^{10} em que os orbitais em e_g estão preenchidos $(dz^2)^2 (dx^2-y^2)^2$ e há uma forte repulsão quando os ligantes se aproximam na direção dos eixos; logo, como não há orbitais vazios, não ocorre distorção.³⁸

2.3 SULFONATOS E POLIANILINA

2.3.1 POLIANILINA: CARACTERÍSTICAS GERAIS

A polianilina é produzida via oxidação química ou eletroquímica da anilina em solução ácida aquosa ou não-aquosa.^{7,40} A síntese química, para a produção da polianilina em pó, utiliza ácido clorídrico ou sulfúrico, com persulfato de amônio como oxidante, e é vantajosa quando se necessita de grandes quantidades de polímero. Já a síntese eletroquímica é realizada através da oxidação da anilina sobre eletrodos de metais nobres (ouro ou platina), metais de transição (aço), ou sobre outros tipos de materiais, como o vidro condutor. Nela emprega-se somente uma solução ácida contendo o monômero, dispensando a presença de um agente oxidante; e tem a vantagem de produzir filmes com estado de oxidação controlado. Entretanto, os filmes não são facilmente destacados do eletrodo e a massa de polímero obtida é geralmente baixa.^{10,40,41}

A polimerização da anilina se inicia com a formação do radical catiônico “anilinium”, que se une a outro radical “anilinium” podendo formar quatro dímeros diferentes. As formas hidroxiazobenzeno e azobenzeno são possíveis apenas em meio básico; e as formas benzidina e p-aminodifenilamina (Figura 4) são formadas em meio ácido ganhando estabilidade extra nesse meio.⁷

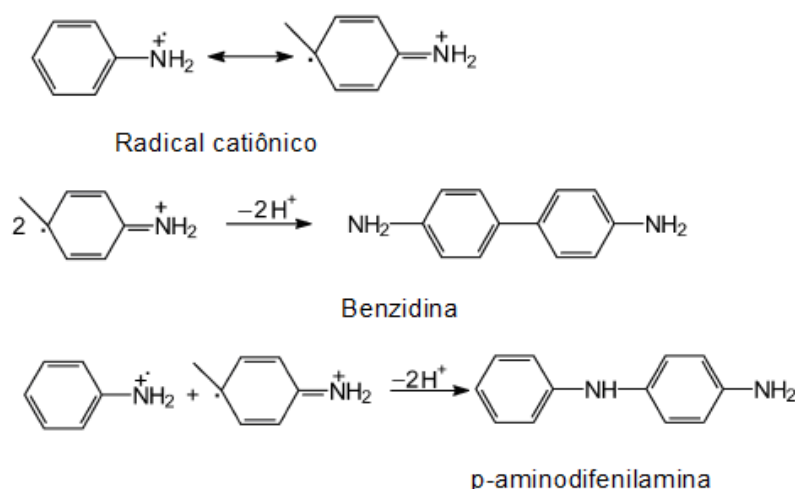


Figura 4 – Radicais catiônicos de Anilina em meio Ácido.²⁷

Dentre essas duas formações, a p-aminodifenilamina é a preferida. No dímero cada nitrogênio da amina é protonado entre os dois anéis dando evidências de que a conjugação presente entre o nitrogênio e os anéis é removida. O polímero cresce e a protonação é removida durante o seu crescimento.^{7,42}

Apesar da polimerização eletroquímica da anilina não ser viável em larga escala, ela pode ser útil para sistemas “micro” (sensores, microeletrônica, dispositivos óticos, baterias), já que apresenta vantagens como o controle rigoroso das propriedades do polímero e a possibilidade de evitar subprodutos.¹³

A polianilina é geralmente depositada em eletrodos inertes como platina, ouro ou carbono vítreo, resistentes a corrosão durante a polarização anódica e em meio ácido. Entretanto, metais ativos podem ser utilizados como substratos a um custo menor que os metais nobres, sendo mecanicamente mais estáveis que o carbono vítreo. Porém, nesses eletrodos a eletrodeposição do polímero e a dissolução do suporte metálico (ou passivação) ocorrem simultaneamente durante a polarização anódica. A oxidação ocorre à potenciais positivos maiores que 1,2 V, no caso do método potenciostático ou galvanostático, ou em uma faixa de potencial, de 0 a 1,2 V, no caso de uma varredura de potencial. Outro inconveniente é que os eletrodos de metais reativos são suscetíveis a corrosão ou passivação em meio fortemente ácido.^{8,41} Por isso, o sucesso da eletropolimerização demanda uma escolha cuidadosa do solvente, do eletrólito suporte e dos parâmetros eletroquímicos, para que a passivação do metal não impeça o processo de eletropolimerização.⁴³

A polianilina tem uma condutividade relativamente alta e pode ser convertida em vários estados de oxidação (Figura 5): a base leucoesmeraldina (incolor), que representa a forma reduzida; a base esmeraldina (azul), que é a forma parcialmente oxidada constituída de quantidades iguais de unidades reduzidas (grupos amins) e de unidades oxidadas (grupos iminas); e a base pernigranilina (violeta), que corresponde à forma totalmente oxidada.^{7,40}

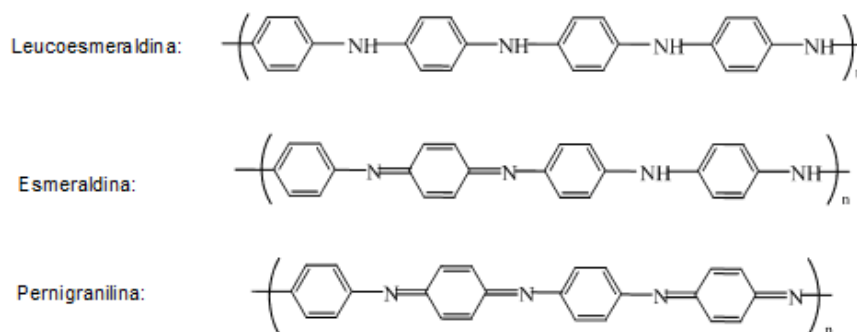


Figura 5 – Formas básicas da polianilina.⁷

A polianilina pode existir ainda em uma forma altamente condutora, o sal esmeraldina (verde), que é obtido pela simples protonação da base esmeraldina ou pela oxidação parcial da base leucoesmeraldina em soluções ácidas.⁷ A protonação da base esmeraldina, se promove preferencialmente nos grupamentos iminas (mais básicos), com a respectiva inserção do ânion na estrutura (para manter a neutralidade da carga), conforme a Figura 6:^{40,44,45}

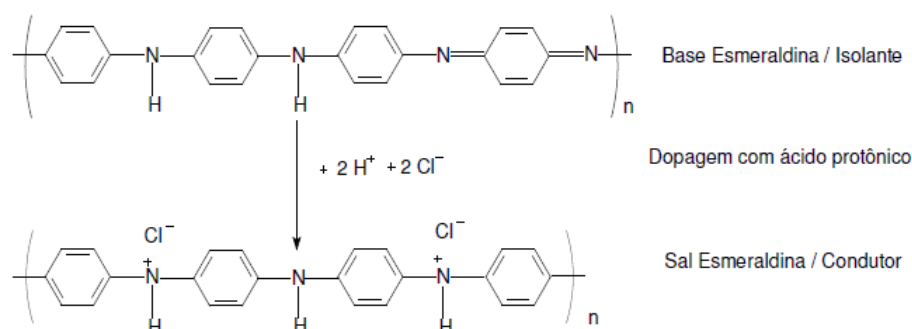


Figura 6 – Formação do sal esmeraldina pela protonação da base esmeraldina.⁴³

Essa capacidade redox resulta no papel da polianilina como um revestimento anticorrosivo em metais ativos, como o aço. Esses revestimentos oferecem uma proteção ao substrato que não causa danos ambientais como outros inibidores de corrosão tradicionais, que contém chumbo e cromo.⁴⁶

Vários estudos investigaram a proteção que a polianilina proporciona a substratos metálicos, como aço inoxidável, ferro, aço carbono, cobre e alumínio. Neles, alguns fatos foram observados: (i) eletrodos de aço inoxidável revestidos com filmes finos de polianilina permanecem passivos em soluções ácidas; (ii) o potencial de corrosão do aço é deslocado na direção do potencial de metais nobres e a corrosão diminui;

(iii) revestimentos de polianilina produzidos por síntese química induzem a formação de um óxido na superfície do metal e reparam uma possível degradação química na interface metal/óxido; (iv) dispersões de polianilina oferecem maior proteção contra a corrosão que zinco orgânico e outros anticorrosivos inorgânicos.⁴⁷⁻⁵⁰

No entanto, o desempenho desses revestimentos depende das condições de eletropolimerização, da técnica de eletropolimerização, do eletrólito e do pH da solução, do potencial e da velocidade de varredura. Por exemplo, a quantidade de produtos gerados pela degradação do polímero afeta substancialmente as propriedades redox da PANI, estrutura e morfologia.^{46,51}

2.3.2 POLIANILINA E SULFONATOS METÁLICOS

Devido à limitada solubilidade da polianilina em solventes orgânicos e água, o processo de formação de filmes deste polímero é dificultado; o que se relaciona com a rigidez de sua estrutura aromática, com as ligações de hidrogênio entre os anéis e com a sua deslocalização eletrônica eficaz. Para melhorar esse processamento, alguns dopantes orgânicos volumosos, como o ácido benzenosulfônico, ácido cânfor sulfônico e ácido dodecilbenzenosulfônico, têm sido usados como dopantes da polianilina, aumentando a distância entre as moléculas e permitindo a penetração dos solventes. Porém, quando grupos substituintes são inseridos no anel ou no átomo de nitrogênio dos sítios imina, há um decréscimo na condutividade da polianilina.^{6,10,11,12,13}

Segundo Prevóst^{42,52}, dopantes sulfonatos introduzidos na polianilina, na posição *orto*, produziram co-polímeros mais solúveis em água, mas com menor condutividade. A co-polimerização da anilina foi feita com o-alquilsulfonato anilina, isto é, o ácido 1-(o-amino)-propano-3-sulfônico e o ácido 1-(o-amino)-butano-3-sulfônico. Por causa do efeito elétron-doador dos grupos alquilsulfonatos, os derivados da anilina foram facilmente incorporados na cadeia aumentando muito a solubilidade em água dos produtos. Porém, as condutividades elétricas foram reduzidas pela incorporação dos substituintes alquilsulfonatos, produzindo co-polímeros com condutividades menores que às da polianilina.

A presença de diferentes ânions inorgânicos e orgânicos afeta tanto a taxa de polimerização quanto as características da polianilina, como a morfologia da superfície e a condutividade. A relação carga/raio do íon, o grau de hidratação do ânion, a estabilidade do ânion e do complexo protonado, são fatores que influenciam nas propriedades do polímero.⁵³ Os ânions aromáticos tem recebido especial interesse, porque são capazes de influenciar os polímeros por causa de seus elétrons π deslocalizados.¹¹

Se íons metálicos estiverem presentes, estes também afetarão a morfologia dos filmes de polianilina, modificando assim a condutividade do polímero. Assim, o emprego de íons metálicos permite controlar a morfologia dos filmes, desde que haja um controle do meio reacional: solvente utilizado, variações na preparação (mudança na concentração da solução estoque, se a solução está envelhecida), e relação molar existente.^{54,55}

A polianilina pode interagir com muitos íons metálicos, tais como o Pd^{+2} , Zn^{+2} , Fe^{+3} , Sn^{+4} , Au^{+3} e cátions terras raras. Cada cátion pode se comportar de duas maneiras diferentes, coordenando-se a polianilina ou através dos grupos benzenóides, que são ricos em elétrons, ou através dos grupos quinóides da polianilina, deficientes em elétrons.^{55,56} Íons de metais de transição, com baixos potenciais de oxidação, tais como o Zn^{+2} , coordenam principalmente os átomos de nitrogênio do grupo quinóide, de modo semelhante aos metais alcalinos (pseudo-protonação). Já certos íons de metais transição com alto potencial de oxidação, como por exemplo, o Cu^{+2} , coordenam-se aos átomos de nitrogênio do grupo benzenóide e são capazes de oxidá-los, induzindo a conversão esmeraldina-pernigranilina.^{57,58}

Um sulfonato metálico, a difenil-4-amina-sulfonato de sódio, NaDAS, já foi empregada em reações de homo e co-polimerização química com a anilina, para formação de polímeros condutores solúveis em água. Em ambas as reações foi empregada como agente oxidante uma mistura de ácido clorídrico e persulfato de amônio.⁶ A participação desse aditivo encontra-se representada na simulação computacional da Figura 7 indicando o sítio de ligação, e a geometria final do polímero aditivado com a NaDAS.⁵⁹ Os cálculos computacionais envolvendo a condutividade da polianilina, dopada com NaDAS, também têm concluído que a

condutividade depende fortemente de vários fatores, tais como a co-planaridade da molécula, deslocalização de elétrons em direção ao átomo de oxigênio do grupo sulfônico, efeito de diferentes solventes, diferença de energia entre os orbitais HOMO-LUMO e modo de preparação dos filmes.⁵⁹

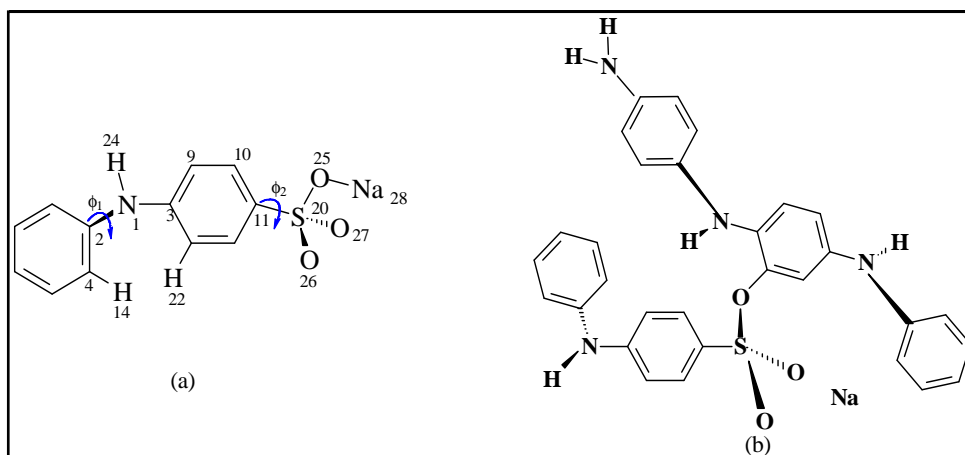


Figura 7 – a) Molécula de difenil-4-amina-sulfonato de sódio (NaDAS); b) Oligômero de polianilina dopada com a molécula de NaDAS.⁵⁹

.....

CÁPITULO 3:

PARTE EXPERIMENTAL

.....

3.1 REAGENTES E SOLUÇÕES

3.1.1 SULFONATOS METÁLICOS

Na síntese do ligante difenil-4-amina-sulfonato de Bário, foram utilizados os reagentes difenil-4-amina-sulfonato de Sódio ($\text{NaC}_{12}\text{H}_{10}\text{NSO}_3$), e nitrato de Bário ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$), em meio aquoso. A água utilizada na reação sofreu os processos de destilação e deionização.

Para as sínteses dos sulfonatos de Cobre e Zinco foram utilizados os respectivos sais na forma sulfato: sulfato Cúprico penta-hidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), e sulfato de Zinco hepta-hidratado ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), junto com o sulfonato de Bário já preparado. As reações também ocorreram em meio aquoso, com água previamente destilada e deionizada.

Os reagentes utilizados na síntese dos sulfonatos metálicos estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2 – Reagentes utilizados nas sínteses dos sulfonatos metálicos.

Substância	Composição	Procedência
Difenil-4-amina-sulfonato de Sódio	$\text{NaC}_{12}\text{H}_{10}\text{NSO}_3$	Proquímios, Reagente Analítico
Nitrato de Bário	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	Vetec, 99,0%
Sulfato Cúprico penta-hidratado	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Vetec, 98,5%
Sulfato de Zinco hepta-hidratado	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Vetec, 99,0%

Para as análises por espectroscopia de Infravermelho foi utilizado brometo de potássio (KBr) para a preparação das pastilhas.

3.1.2 POLIANILINA

Para preparar a polianilina, a anilina ($C_6H_5NH_2$), foi previamente destilada na presença de zinco granulado (Zn). Nos ensaios eletroquímicos foram feitas soluções de anilina em meio ácido (H_2SO_4). Os reagentes utilizados na preparação da polianilina são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Reagentes utilizados na preparação da polianilina.

Substância	Composição	Procedência
Anilina	$C_6H_5NH_2$	Nuclear, 99,0%
Zinco granulado	Zn	Vetec, 99,9%
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	Vetec, 95-99%

Os depósitos foram feitos no substrato de aço austenítico 304, cuja composição está listada na Tabela 4.

Tabela 4 – Composição química do Aço Austenítico 304.⁶⁰

	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Fe
%	0,08	2,00	1,00	0,045	0,03	18,0-20,0	8,0-10,5	Restante

Para os experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica foram preparadas soluções de cloreto de sódio – NaCl (Vetec, 99%). Todas as soluções foram preparadas com água destilada e deionizada.

Foram utilizados ainda outros reagentes e solventes para a preparação e caracterização dos depósitos. Essas substâncias e suas funções estão descritas na Tabela 5.

Tabela 5 – Reagentes e Solventes com suas respectivas funções na preparação e caracterização dos depósitos de polianilina.

Substância	Composição	Função
Etanol	C_2H_5OH	limpeza dos eletrodos de aço AISI 304
Acetona	C_2H_6O	limpeza dos eletrodos de aço AISI 304
Brometo de Potássio	KBr	análise de Infravermelho
Ouro	Au	metalização dos depósitos
Paládio	Pd	metalização dos depósitos

3.2 MÉTODOS

3.2.1 SÍNTESE DOS SULFONATOS METÁLICOS

a) Preparação do Ligante

Em um balão de fundo redondo de 1L solubilizou-se 17,1642 g (63,2735 mmols) de $\text{NaC}_{12}\text{H}_{10}\text{NSO}_3$, denominada NaDAS, em água deionizada sob agitação magnética a temperatura de aproximadamente 70 °C. Em um balão de 250 mL solubilizou-se 8,5800 g (32,8295 mmols) de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Esta solução foi vertida vagarosamente, gota a gota, sobre o balão contendo a solução de NaDAS, mantendo-se a temperatura durante o transcorrer da reação (Figura 8). Ao final de algumas horas, com o resfriamento, ocorreu a formação de um precipitado branco que foi separado por filtração a vácuo sob atmosfera inerte e lavado com porções de água resfriada.¹⁷

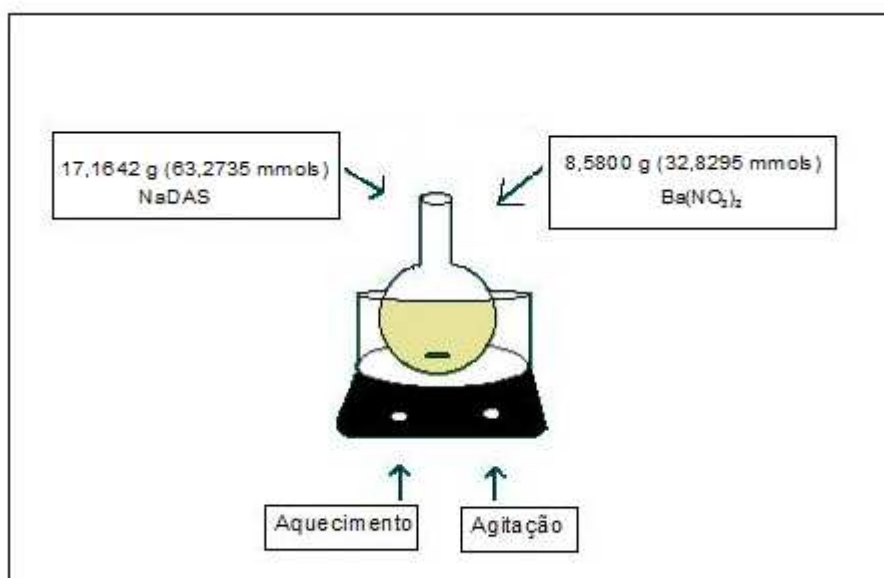


Figura 8 – Esquema da síntese da difenil-4-amina sulfonato de Bário.

b) Síntese do Sulfonato de Cobre

Em um balão de fundo redondo de 1 L solubilizou-se 4,0790 g (6,4350 mmols) de difenil-4-amina-sulfonato de Bário previamente preparada, aqui denominada $\text{Ba}(\text{DAS})_2$, em água sob agitação magnética, atmosfera inerte e a temperatura de 70

°C. Em um balão de 250 mL foi solubilizado 1,5641 g (6,2644 mmols) de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e a solução foi vertida vagarosamente sobre a solução de $\text{Ba}(\text{DAS})_2$. A reação (Figura 9) transcorreu protegida da luz durante algumas horas de forma a precipitar o sulfato de Bário (BaSO_4).

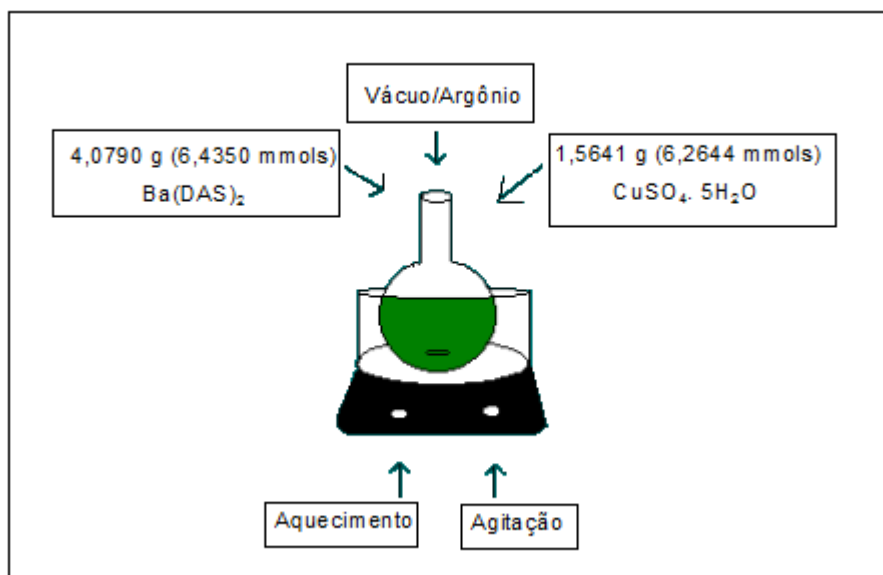


Figura 9 – Esquema da síntese da difenil-4-amina sulfonato de Cobre (II).

O precipitado branco (BaSO_4) foi separado por filtração a vácuo sob atmosfera inerte. Esta etapa foi repetida inúmeras vezes. A solução sobrenadante foi submetida a uma diminuição de volume sob leve aquecimento e por meio de vácuo até a total secura.¹⁷

c) Síntese do Sulfonato de Zinco

Em um balão de fundo redondo de 1 L solubilizou-se 4,0153 g (6,3345 mmols) de $\text{Ba}(\text{DAS})_2$ em água deionizada sob agitação magnética a temperatura de aproximadamente 70 °C e atmosfera inerte. Em um balão de 250 mL foi solubilizado 1,8112 g (6,2989 mmols) de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e a solução foi vertida vagarosamente sobre a solução de $\text{Ba}(\text{DAS})_2$. Deixou-se reagir por algumas horas na ausência da luz e de forma a precipitar o BaSO_4 , conforme o esquema da Figura 10:

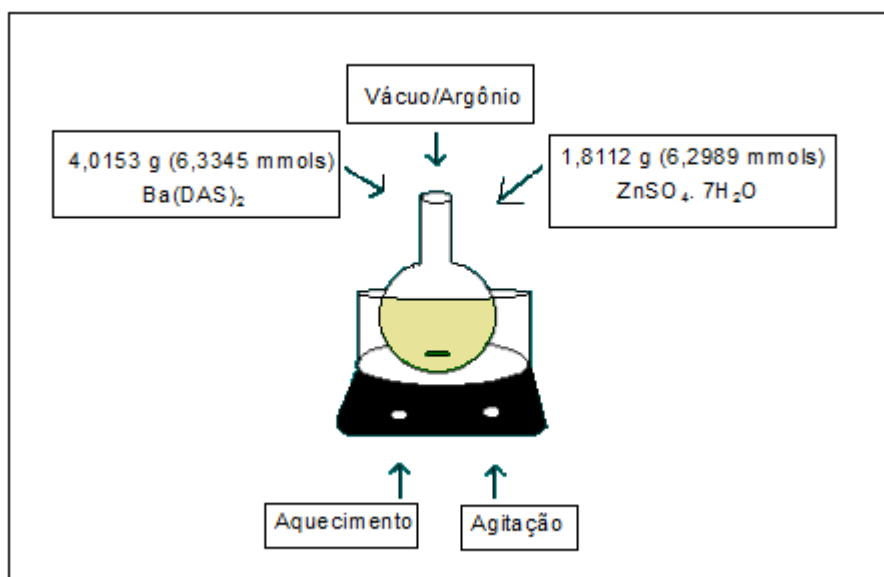


Figura 10 – Esquema da síntese da difenil-4-amina sulfonato de Zinco (II).

O precipitado branco (BaSO_4) foi separado por filtração a vácuo sob atmosfera inerte. Esta etapa foi repetida inúmeras vezes. A solução sobrenadante foi submetida a uma diminuição de volume sob leve aquecimento e por meio de vácuo até a total secura.¹⁷

3.2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS SULFONATOS METÁLICOS

a) Análise Elementar de Cobre e Zinco por Absorção Atômica com Chama

As porcentagens de Cobre e Zinco nos compostos produzidos foram determinadas utilizando o Espectrômetro de Absorção Atômica ZEE nit 700, marca AnalytiK Jena. As análises foram realizadas em quadruplicata com 5 leituras para cada diluição (100000 vezes para amostra de Cobre e 250000 vezes para a de Zinco) sob chama de ar/acetileno e utilizando como fonte de radiação a respectiva lâmpada de catodo oco (LCO) da marca AnalytiK Jena. Os demais dados do experimento encontram-se listados na Tabela 6.

Tabela 6 – Dados para a Análise Elementar de Cu e Zn por Absorção Atômica com Chama.

	I (nm)	Fenda (nm)	Corrente da LCO (mA)
Cu	324,8	1,2	3,0
Zn	213,9	0,5	4,0

b) Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio e Enxofre (CHNS)

Os teores de Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio e Enxofre dos compostos formados nas reações, foram determinados utilizando os instrumentos analisadores microanalítico Perkin Elmer 2400 e Flash EA 1112 da Thermo.

c) Espectros de Absorção na região do Infravermelho (IV)

Os espectros foram obtidos nos instrumentos Bomem MB 100 e ABB FTLA2000-102, usando pastilha de KBr, entre 400 e 4000 cm^{-1} .

d) Análises Termogravimétricas (TGA)

As análises termogravimétricas (TGA/DTGA) foram realizadas no equipamento de análise térmica Shimadzu TGA-51H, com cela de platina, submetida a um fluxo de ar dinâmico ou de nitrogênio purificado, numa vazão de 50mL/minuto em um intervalo de operação correspondente de 0 a 1000°C (taxa de aquecimento de 10°C/min).

e) Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de DSC foram feitas no equipamento de análise térmica Shimadzu DSC-50H, com cela de alumínio, submetida a um fluxo de nitrogênio purificado, numa vazão de 100mL/minuto em um intervalo de operação correspondente de 0 a 550°C (taxa de aquecimento de 10°C/min).

f) Espectros de Absorção na região do Infravermelho (IV) dos Resíduos

Os espectros dos resíduos das análises termogravimétricas do composto $\text{Cu}(\text{DAS})_2$ foram obtidos nos instrumentos Bomem MB 100 e ABB FTLA2000-102, usando pastilha de KBr, entre 400 e 4000 cm^{-1} .

g) Difratogramas de Raios X (DRX) dos Resíduos

Os difratogramas de Raios X, para os resíduos das análises termogravimétricas, foram feitos em um difratômetro Rigaku Miniflex II equipado com proporcional contador e discriminador de altura de pulso usando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418\text{\AA}$).

3.2.3 PREPARAÇÃO DA POLIANILINA

a) Destilação da Anilina

A anilina foi repetidamente destilada sob vácuo na presença de zinco granulado a cerca de 70°C até tornar-se incolor. O destilado foi guardado sob atmosfera de argônio, proteção da luz e do calor e na presença de zinco. O esquema usado na microdestilação está na Figura 11.



Figura 11 - Esquema da microdestilação da anilina em presença de zinco.

b) Voltametrias Cíclicas dos Sulfonatos com a Anilina

Os ciclos voltamétricos foram feitos no aparelho AUTOLAB modelo PGSTAT302N utilizando como substrato o aço austenítico 304 - AISI 304, por ser uma liga resistente a corrosão. A superfície do aço foi tratada com lixas 120, 220, 400 e 600; depois os eletrodos foram lavados com álcool, acetona (deixando no ultrassom por 3 minutos) e água destilada. Após o tratamento, o eletrodo foi imediatamente imerso na solução de trabalho. O eletrodo de referência utilizado foi o de Ag/AgCl (KCl, 3 mol/L) e o eletrodo auxiliar foi o de platina (99,99%), de acordo com a Figura 12.

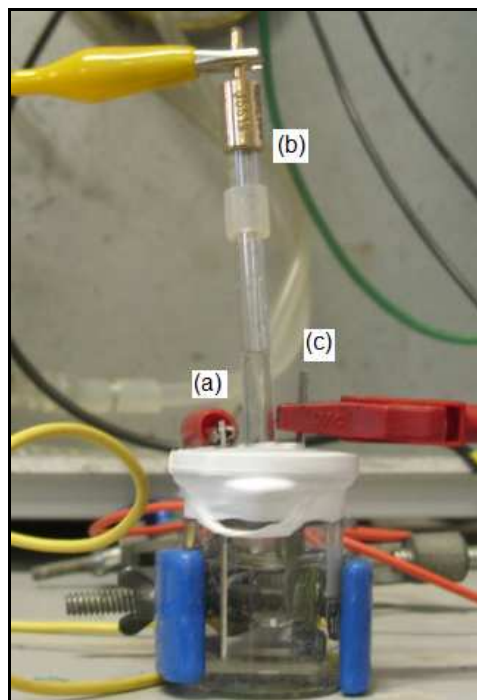


Figura 12 – Esquema da célula eletroquímica: (a) Eletrodo auxiliar de Platina; (b) Eletrodo de Referência de Ag/AgCl; (c) Eletrodo de Trabalho de Aço AISI 304.

As medidas foram feitas com velocidade de varredura 10 mV/s na faixa de potencial de -0,1 a 1,7 V. O limite inferior foi escolhido analisando o início da região passiva do aço 304 em 10^{-1} mol/L de H_2SO_4 , e o superior com o início da oxidação do água. O volume utilizado em cada medida foi de aproximadamente 7 mL.

Primeiramente foram feitos voltamogramas de cada um dos componentes isolados: aço AISI 304 em meio ácido, aço AISI 304/anilina/ácido e aço AISI 304/NaDAS/ácido; todos com concentração 0,1 mol/L. Para a escolha da melhor proporção NaDAS/Anilina, as concentrações foram variadas de 0,1 mol/L a 0,025 mol/L, de modo que foram obtidas proporções de 4:1, 2:1, 1:1, 1:2 e 1:4 de NaDAS/Anilina.

Com a escolha da proporção de NaDAS/Anilina, foram feitos voltamogramas com os produtos da síntese já caracterizados: difenil-4-amina-sulfonato de Cobre (II) e difenil-4-amina-sulfonato de Zinco (II), aqui denominadas $\text{Cu}(\text{DAS})_2$ e $\text{Zn}(\text{DAS})_2$. A concentração utilizada foi de 0,05 mol/L para os $\text{Cu}(\text{DAS})_2$ e $\text{Zn}(\text{DAS})_2$, 0,1 mol/L para a anilina e 0,1 mol/L para o ácido, mantendo a proporção molar de 1:1 DAS/Anilina fixa.

Assim, foram feitas varreduras sucessivas (20 ciclos), de -0,1 a 1,5 V para a obtenção de filmes poliméricos sobre o substrato: de anilina; de NaDAS/anilina; de Cu(DAS)₂/anilina e de Zn(DAS)₂/anilina. Os filmes obtidos foram então, caracterizados por espectroscopia de infravermelho, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de impedância eletroquímica.

3.2.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES OBTIDOS

a) Espectros de Absorção na região do Infravermelho (IV)

Os espectros foram obtidos no instrumento ABB FTLA2000-102, usando pastilha de KBr, entre 400 e 4000 cm⁻¹.

b) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises foram realizadas num microscópio da ZEISS LEICA modelo XR-30 Scanning Electron Microscope. As amostras foram recobertas com ouro e paládio utilizando um metalizador Emitech K550x. Foi utilizada aceleração de 20 kV e foram feitas ampliações de 5000 e 15000 vezes.

c) Espectros de Impedância Eletroquímica (EIE)

Os espectros de impedância eletroquímica foram feitos no aparelho AUTOLAB modelo PGSTAT302N utilizando o esquema de célula eletroquímica da Figura 12. Primeiramente, o eletrodo de trabalho contendo o substrato foi deixado em repouso numa solução de NaCl 0,5 mol/L por 3600 segundos para a obtenção do potencial de repouso. Depois deste tempo, foram feitas as medidas de impedância com a frequência variando de 10⁴ Hz a 0,01 Hz com 10 pontos por década e amplitude do potencial DC de 10 mV.

.....

CÁPITULO 4:

RESULTADOS E DISCUSSÃO

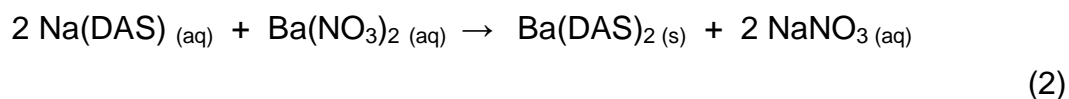
.....

4.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS SULFONATOS METÁLICOS

4.1.1 SÍNTESE DOS SULFONATOS METÁLICOS

4.1.1.1 Preparação do Ligante Ba(DAS)₂

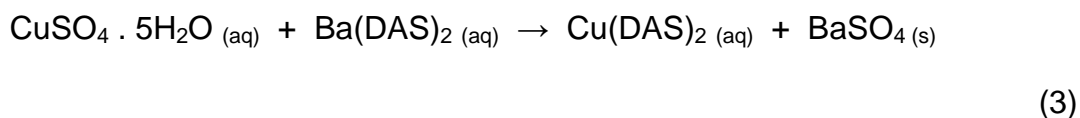
Na síntese da Ba(DAS)₂ a partir da NaDAS, a grande diferença de solubilidade entre estes compostos foi de extrema utilidade. A Ba(DAS)₂ é insolúvel a frio, assim a reação se processou a quente. Posteriormente, com o resfriamento, ocorreu a precipitação de Ba(DAS)₂. Sucessivas lavagens do precipitado garantiram a eliminação dos íons nitrato. A reação ocorrida foi a seguinte:



A massa de Ba(DAS)₂ obtida foi de 16,2128 g, quando se esperavam 20,0542 g, portanto houve um rendimento de 80,8%.

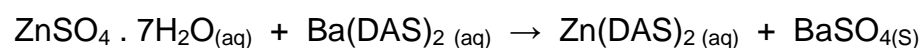
4.1.1.2 Síntese do Sulfonato de Cobre

A síntese do sulfonato de Cobre foi evidenciada por mudanças na solução. Entre elas, a variação da coloração da solução resultante, que apresentou coloração esverdeada diferente da solução de sulfato de cobre (II) penta-hidratado (azul) e da solução de sulfonato de bário (branca). Outra evidência foi a precipitação de um sólido branco, o sulfato de bário (BaSO₄). Após a purificação, o sobrenadante foi seco por meio de vácuo e de leve aquecimento, obtendo-se um sólido esverdeado altamente solúvel. A seguinte reação é sugerida:



4.1.1.3 Síntese do Sulfonato de Zinco

A difenil-4-amina-sulfonato de Zinco foi obtida pela reação do ligante com o sulfato de zinco hepta-hidratado. A precipitação de um sólido branco, o sulfato de bário (BaSO_4), evidenciou a ocorrência da reação. Após a purificação, o sobrenadante foi seco por meio de vácuo e de leve aquecimento, obtendo-se um sólido branco solúvel. A seguinte reação é sugerida:



(4)

4.1.2 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DOS SULFONATOS METÁLICOS

4.1.2.1 Análise Elementar

A análise elementar do Cobre, Zinco, Carbono, Nitrogênio, Hidrogênio e Enxofre (Tabela 7) possibilitou a construção da fórmula dos sulfonatos sintetizados, indicando o número provável de ligantes e o grau de hidratação.

A análise elementar dos metais (Tabela 7) permitiu a simulação de dois ligantes difenil-4-amina-sulfonato na fórmula de ambos compostos. Para o Cobre, a possibilidade de redução para o estado monovalente foi inteiramente descartada pelas porcentagens de Cobre, Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio e Enxofre (Tabela 7). Além disso, a análise elementar também indicou que os dois sulfonatos podem se encontrar hidratados: o sulfonato de Cobre apresentando seis moléculas de água em sua composição, e o sulfonato de Zinco com cinco moléculas de água. Assim, foram sugeridas as seguintes fórmulas para os compostos de Cobre e Zinco: $\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NO}_3\text{S})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Zn}(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NO}_3\text{S})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, aqui representadas como $\text{Cu}(\text{DAS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Zn}(\text{DAS})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, respectivamente.

Tabela 7 - Análise Elementar de Cobre, Zinco, Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio e Enxofre da $[\text{Cu}(\text{DAS})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Zn}(\text{DAS})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

%	$\text{Cu}(\text{DAS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		$\text{Zn}(\text{DAS})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	
	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental
M*	9,51	9,67	10,03	10,17
C	43,14	42,91	44,21	43,85
H	4,83	4,33	4,64	4,73
N	4,19	4,11	4,30	4,22
S	9,60	9,02	9,83	9,50

*M = Metal.

4.1.2.2 Espectros de Absorção na região do Infravermelho (IV)

A análise do infravermelho auxiliou na identificação de detalhes do processo de complexação dos íons Cu^{+2} e Zn^{+2} pelo ligante DAS, conforme mostra a Figura 14.

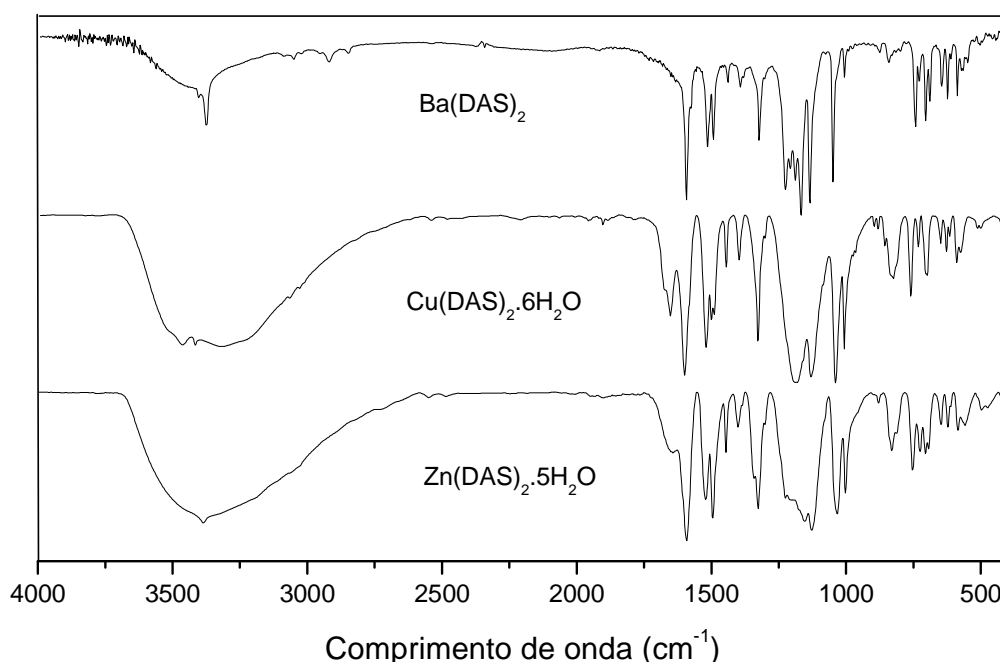


Figura 14 - Análise por infravermelho do ligante $\text{Ba}(\text{DAS})_2$ e dos compostos $\text{Cu}(\text{DAS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Zn}(\text{DAS})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Para o reagente, $\text{Ba}(\text{DAS})_2$, aparece em 3381 cm^{-1} uma banda aguda e fraca característica do estiramento N-H. Contrariamente nos compostos de Cobre e Zinco, essa banda torna-se larga e forte, típica do estiramento O-H, o que indica a presença de água. Essa possibilidade é reforçada pela presença de uma banda em 1650 cm^{-1} , que caracteriza a deformação angular HOH. A partir de 1600 cm^{-1} , aparecem bandas características do ligante DAS, que tem suas atribuições mostradas na Tabela 8, para o reagente $\text{Ba}(\text{DAS})_2$ e para os compostos $\text{Cu}(\text{DAS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Zn}(\text{DAS})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Contudo, é especialmente notável, que a mudança mais importante no espectro refere-se as bandas atribuídas ao grupo sulfonato (RSO_3^-) do ligante DAS, que mostram variações indicativas do processo de complexação dos íons, como pode ser melhor observado na Figura 15 (intervalo de 1800 a 900 cm^{-1}) e na Tabela 8.

Tabela 8 - Comparação das frequências de infravermelho.^{2,17,18,32,59,61,62,63}

Atribuição (cm ⁻¹)	Ligante	Compostos	
	Ba(DAS) ₂	Cu(DAS) ₂ · 6H ₂ O	Zn(DAS) ₂ · 5H ₂ O
δ (N-H)	1597 (f)	1597 (f)	1591 (f)
ν (C=C)	1520 (m), 1496 (m)	1518 (f), 1498 (m), 1488 (m)	1519 (f), 1495 (f)
ν (C-N)	1327 (m)	1325 (f)	1326 (f)
ν_{as} (SO ₃)	1229 (f), 1211 (f), 1193 (f), 1171 (f)	1187 (f), 1178 (f)	1227 (f), 1210 (f), 1179 (f), 1154 (f)
δ (C-H) plano	1139 (f)	1127 (f)	1128 (f)
ν_s (SO ₃)	1053 (f)	1036 (f),	1038 (f),
δ (C-H) fora do plano	1010 (fr), 845 (fr)	1003 (f), 820 (m)	1005 (f), 831 (m)

*(f = forte), (fr = fraco), (m = médio).

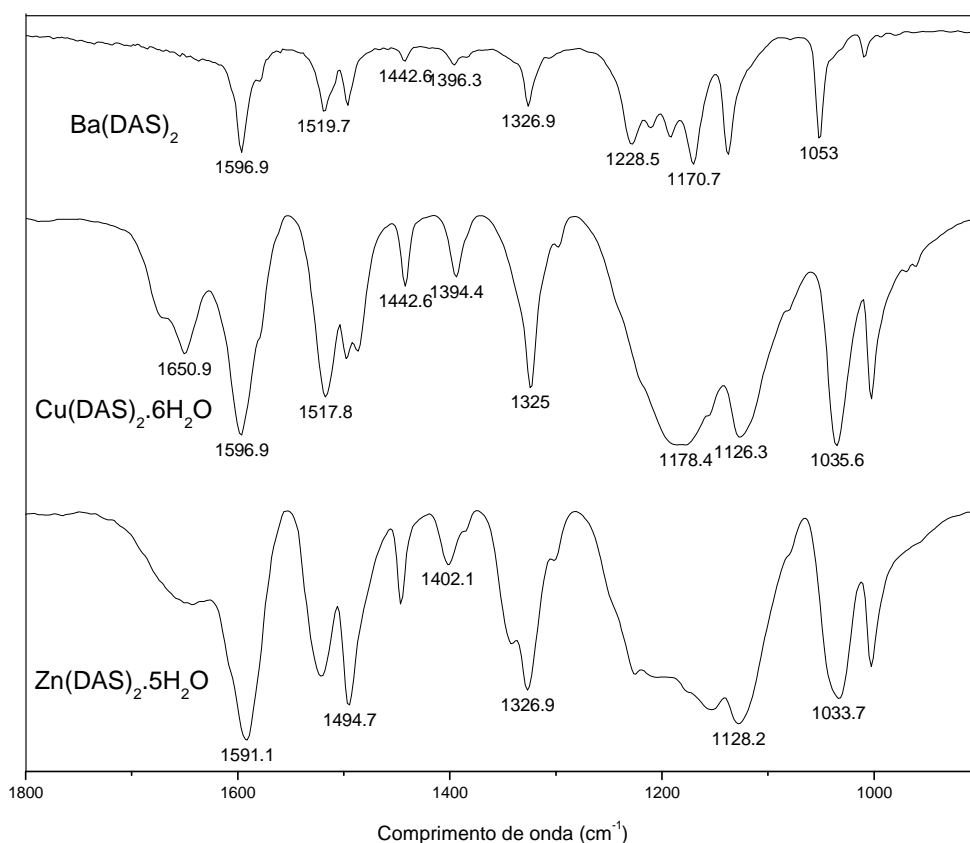


Figura 15 - Análise por infravermelho do ligante Ba(DAS)₂ e dos compostos Cu(DAS)₂·6H₂O e Zn(DAS)₂·5H₂O (1800 a 900 cm⁻¹).

O grupo sulfonato apresenta bandas na região de 1175 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento assimétrico, e em 1055 cm^{-1} ao estiramento simétrico da ligação S=O.⁴⁸ Para o composto $\text{Ba}(\text{DAS})_2$, essas bandas aparecem em 1229, 1211, 1193 e 1171 cm^{-1} , associadas ao estiramento assimétrico, e em 1053 cm^{-1} , ao estiramento simétrico do grupo sulfonato. Após a complexação do ligante DAS pelo íon Cobre, ocorre um deslocamento das bandas e uma diminuição no número de bandas do grupo sulfonato, que indicam uma variação nas ligações estabelecidas nos oxigênios do grupo sulfônico em relação ao $\text{Ba}(\text{DAS})_2$ de uma forma totalmente diferente daquela encontrada no $\text{Zn}(\text{DAS})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, onde as bandas são similares às do composto $\text{Ba}(\text{DAS})_2$.

4.1.3 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DOS SULFONATOS METÁLICOS

4.1.3.1 Difenil-4-amina-sulfonato de Cobre

a) Atmosfera dinâmica de ar

A curva TGA/DTGA do composto difenil-4-amina-sulfonato de Cobre sob atmosfera dinâmica de ar é apresentada na Figura 16. Na Tabela 9 encontram-se as atribuições teóricas para as perdas de massa da TGA/DTGA.

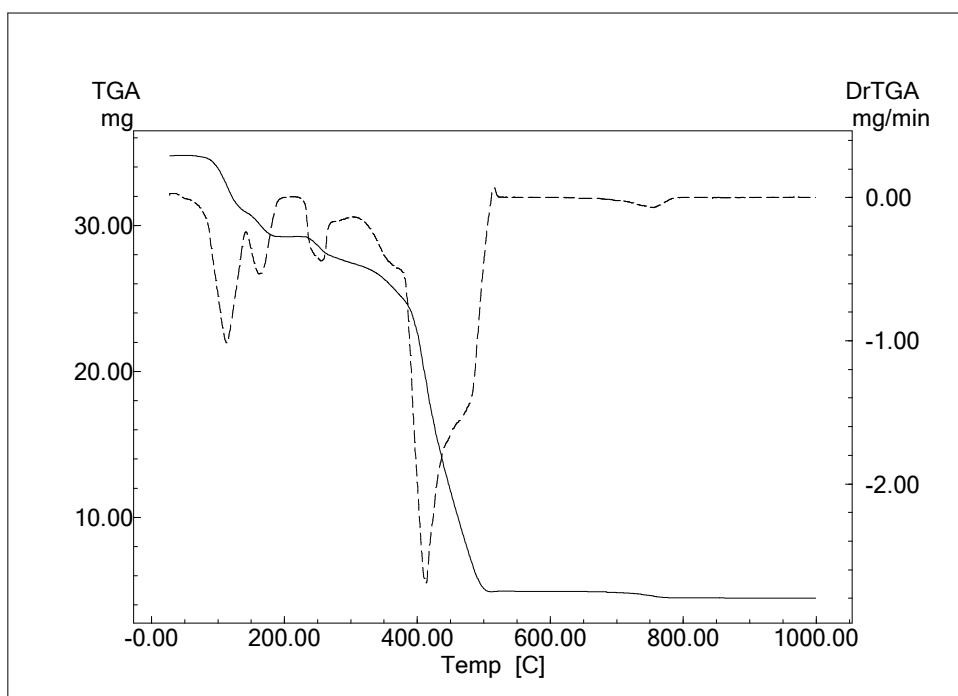


Figura 16 - Caracterização termogravimétrica da $\text{Cu}(\text{DAS})_2$ em atmosfera dinâmica de ar.

Tabela 9 - Atribuições das perdas em atmosfera dinâmica de ar.¹⁷

Intervalo de Temperatura (°C)	Atribuição da Perda	Perda de massa experimental (%)	Perda de massa teórica (%)
38-143	4 H ₂ O	11,34	10,78
144-212	2 H ₂ O	4,85	5,39
213-1000	2 [C ₁₂ H ₁₀ N], SO ₂ , SO ₃	71,63	71,92
	CuO (resíduo)	12,18	11,91

Os dados da curva TGA/DTGA mostram que a desidratação do composto $\text{Cu}(\text{DAS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ocorreu até uma temperatura de 210 °C e em dois estágios, totalizando a perda experimental de 16,19%. Na faixa de temperatura de 30 a 143 °C

ocorreu uma perda de 11,34%, o que corresponde a perda de quatro moléculas de água (10,79%); e de 144 a 212 °C a perda foi de 4,85%, o que pode ser atribuído a perda de duas moléculas de água (5,39%).

A partir de 213 °C, o composto anidro começa a se decompor até atingir a temperatura de 520 °C. Nesse intervalo, ocorre a perda experimental (71,63%) de toda a parte orgânica do composto que pode corresponder a uma perda teórica de 2 [C₁₂H₁₀N], 1 SO₂, 1 SO₃ (71,92%).

Portanto, o percentual em massa do resíduo encontrado através da avaliação das perdas na curva de análise termogravimétrica foi de 12,18%; que é comparável ao percentual do resíduo (11,91%) obtido na simulação teórica das perdas (Tabela 9), atribuído ao óxido de cobre (II) (CuO). A cor do resíduo obtido foi a preta, que é a cor característica do CuO (Cu₂O é vermelho).^{15,16}

O espectro de infravermelho do resíduo não mostrou os estiramentos da ligação S=O, mas apenas bandas na região de 530 cm⁻¹ características da interação metal-oxigênio (Figura 17).¹⁵

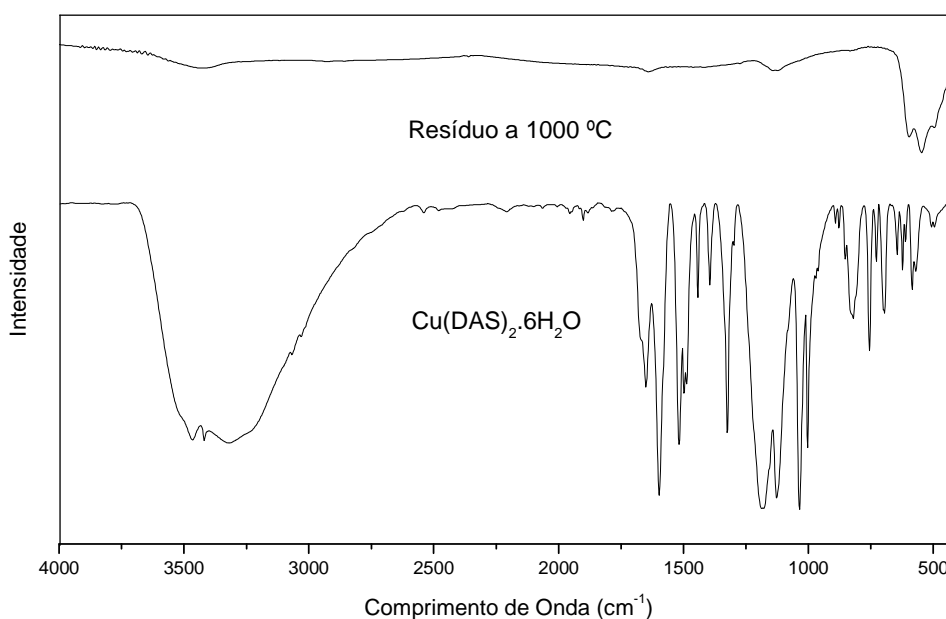


Figura 17 – Análise por infravermelho do composto Cu(DAS)₂·6H₂O e de seu resíduo a 1000 °C em atmosfera dinâmica de ar.

Assim, para confirmar o teor do resíduo a 1000 °C da TGA em atmosfera dinâmica de ar, foi feita a análise por difratometria de Raios X. Os picos experimentais apresentados em 2θ foram: 35,5; 38,7; 48,7; 53,5; 58,3; 61,5; 66,2; 68,1 e são mostrados na Figura 18. Estes picos indicam que o resíduo realmente é o óxido de cobre (II) (CuO: 79,55g/mol) com sistema cristalino monoclinico.^{64,65}

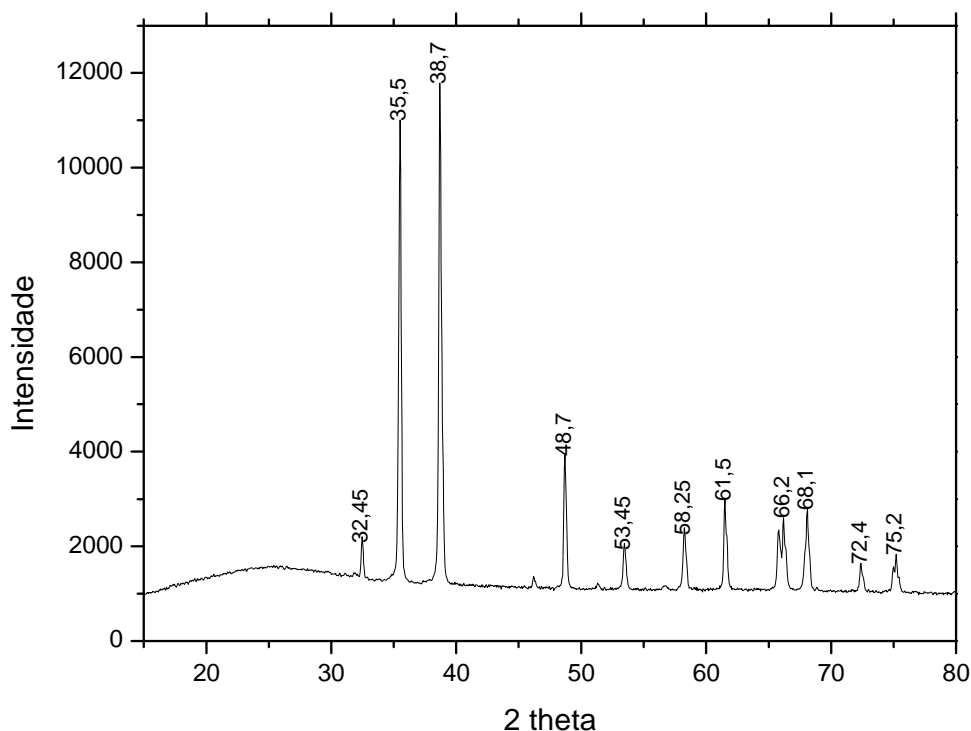


Figura 18 – Difratoograma de Raios X do resíduo (CuO)^{64,65} do composto $\text{Cu}(\text{DAS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Assim, a partir dos resultados obtidos pela TGA, sob atmosfera de ar dinâmico, em associação a análise de infravermelho e ao difratograma de Raios X de seu resíduo, foi possível confirmar a fórmula anteriormente proposta pela análise elementar: $\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NO}_3\text{S})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ou simplesmente $\text{Cu}(\text{DAS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

b) Atmosfera de Nitrogênio

A curva da calorimetria exploratória diferencial (DSC) em N_2 , Figura 19, do composto sintetizado de Cobre, mostra picos endotérmicos característicos do processo de desidratação, confirmando assim os dados de infravermelho que apontam a presença de água nos complexos. No composto $Cu(DAS)_2 \cdot 6H_2O$, dois picos endotérmicos indicam que as moléculas de água são removidas em dois estágios distintos: próximo a $100^\circ C$ e a $150^\circ C$, sugerindo que provavelmente estas moléculas estão ligadas diferentemente, isto é, umas mais fracamente em relação às outras. O maior gasto de calor na primeira etapa indica que a maior parte das moléculas é liberada nesse estágio.^{14,28}

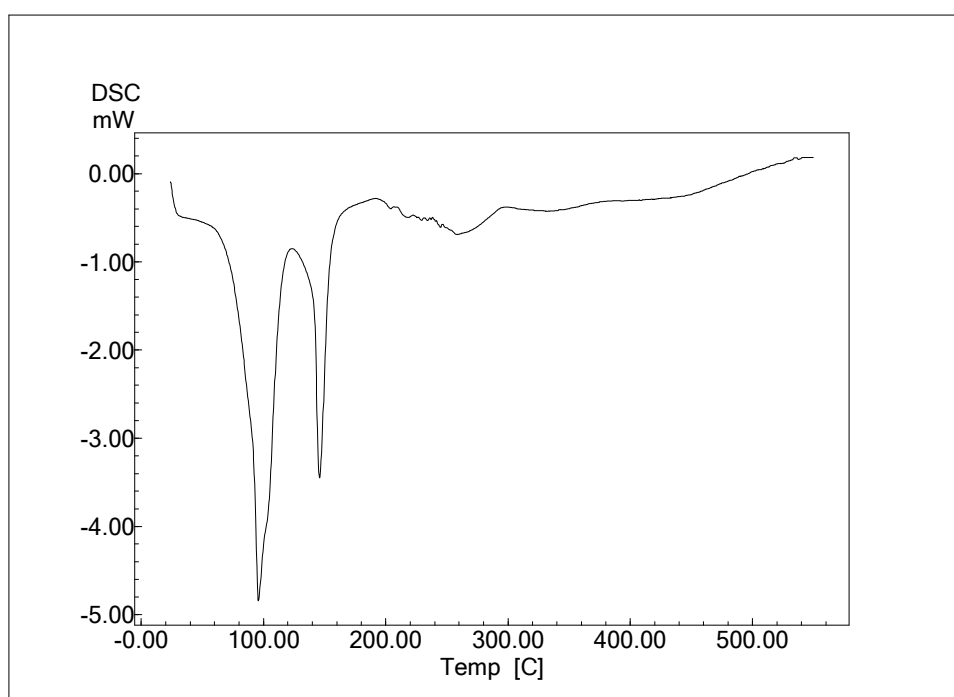


Figura 19 - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) do composto $[Cu(DAS)_2] \cdot 6H_2O$.

Para as perdas na curva TGA/DTGA do composto difenil-4-amina-sulfonato de Cobre sob atmosfera de nitrogênio (Figura 20) foram feitas atribuições teóricas das perdas de massa (Tabela 10) que mostraram a desidratação do produto até uma temperatura de aproximadamente $200^\circ C$, confirmando o que foi indicado na DSC.

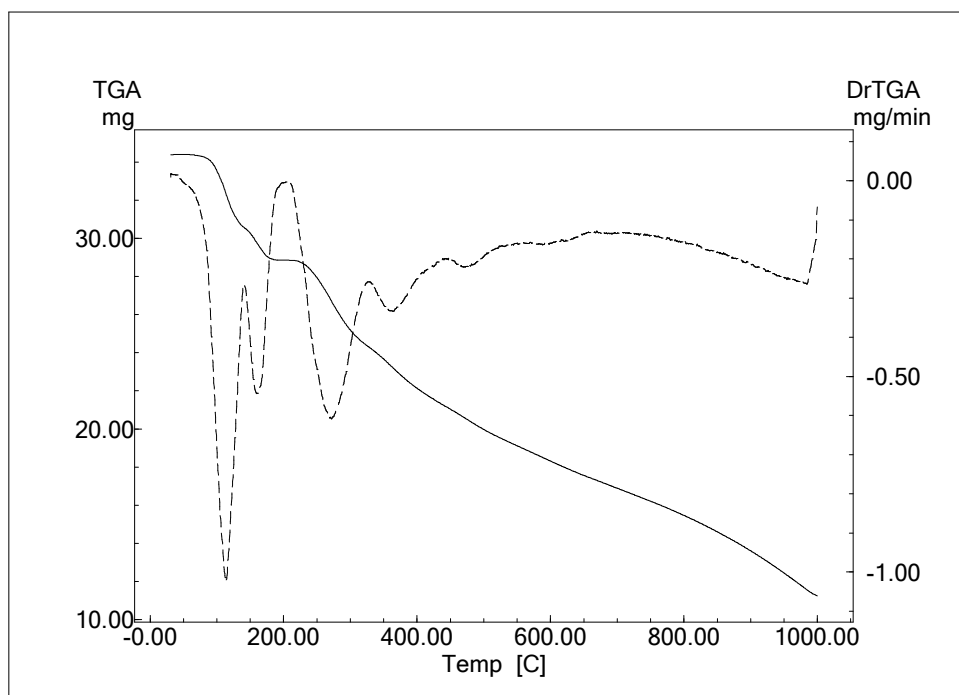


Figura 20 - Caracterização termogravimétrica da $\text{Cu}(\text{DAS})_2$ em atmosfera de Nitrogênio.

Tabela 10 - Atribuições das perdas em atmosfera de Nitrogênio.¹⁷

Intervalo de Temperatura (°C)	Atribuição da Perda	Perda de massa experimental (%)	Perda de massa teórica (%)
30-133	4 H_2O	10,88	10,78
134-202	2 H_2O	5,40	5,39

A desidratação ocorre em dois estágios, com a perda experimental totalizando 16,28%. No intervalo de 30 a 133 °C ocorre a perda de 10,88%, e no intervalo de 134 a 202 °C a perda de 5,40%. A primeira perda é atribuída à saída de quatro moléculas de água (10,78%), e a segunda perda à saída de duas moléculas de água (5,39%), totalizando 16,17%. Isso confirma que as moléculas de água podem encontrar-se ligadas de maneira diferente, conforme previsto pela análise de DSC.^{14,28} A partir de 203 °C, começa a decomposição do composto anidro, porém não são formados produtos termoestáveis. Quando a temperatura de 1000 °C é atingida, persiste ainda uma parte orgânica no resíduo. A porcentagem experimental encontrada para o resíduo foi de 32,46%.

Para obter mais informações a respeito da composição do resíduo obtido, foram feitas as análises de infravermelho (Figura 21) e de difratometria de Raios X (Figura 22).

O espectro de IV do resíduo da TGA sob N_2 (Figura 21) mostra uma banda em 3391 cm^{-1} característica do estiramento O-H da água, possivelmente proveniente da exposição do resíduo a umidade do ar ou do KBr utilizado na preparação das pastilhas. Em 1097 e 1028 cm^{-1} aparecem os estiramentos assimétricos e simétricos da ligação S=O, respectivamente, indicando a presença de enxofre no resíduo. E, em 619 cm^{-1} , é observada, com clareza, a banda característica da ligação M-O (metal-oxigênio).¹⁵

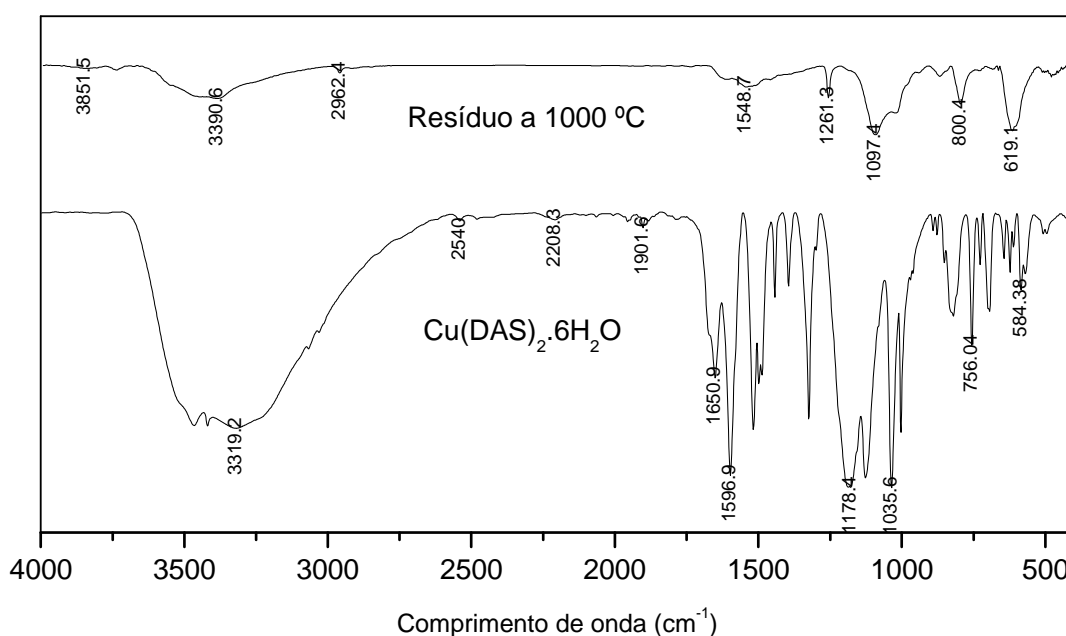


Figura 21 - Análise por infravermelho do composto $Cu(DAS)_2 \cdot 6H_2O$ e de seu resíduo a $1000\text{ }^{\circ}C$ em atmosfera de Nitrogênio.

Além da análise por infravermelho do resíduo, foi feita também a análise por difratometria de Raios X do resíduo, de acordo com a Figura 22. Na região de 20 a 30 de 2θ , nota-se o aparecimento de um pico muito largo e pouco intenso, que é característico da presença de carbono, confirmando o que fora previsto pela TGA. Por causa disso os picos experimentais nessa região ficam omissos. O restante dos picos experimentais apresentados em 2θ : $29,6$; $36,5$; $42,4$; $43,4$; $50,5$; $52,5$; $61,5$;

73,6; 74,2; 77,5 não permitem uma identificação inequívoca do composto.

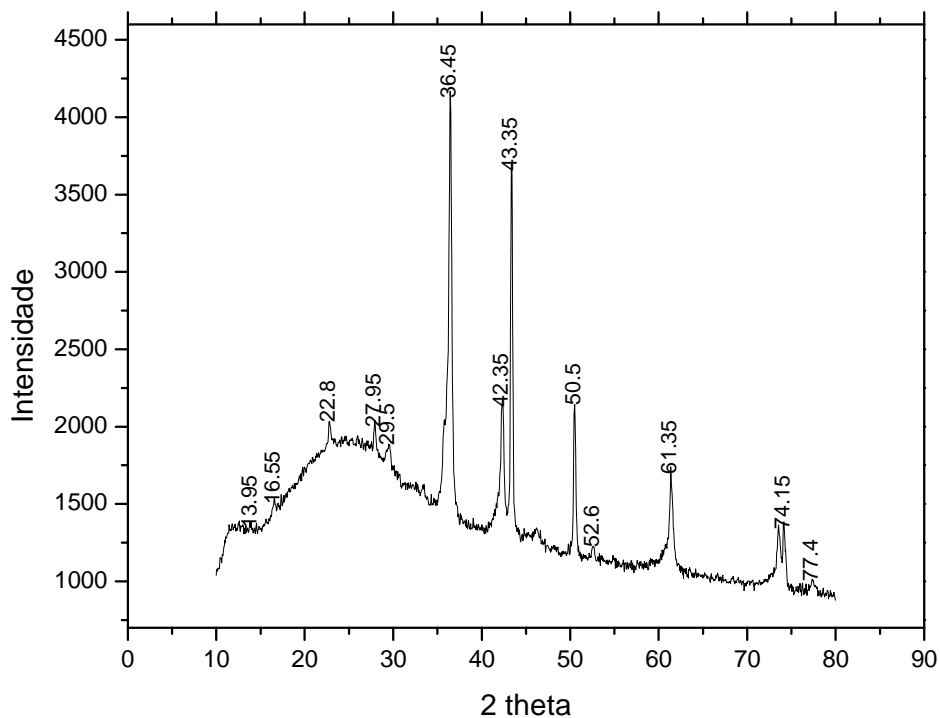


Figura 22 – Difratoograma de Raios X do resíduo a 1000 °C do composto $\text{Cu}(\text{DAS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Deste modo, os dados apresentados pela TGA sob atmosfera de nitrogênio em conjunto com as análises de IV e DRX do resíduo, mostram que este ainda apresenta uma parte sulfurada em sua composição que poderá ser mais bem compreendido utilizando experimentos em temperaturas mais elevadas ou num fluxo de gás maior.

4.1.3.2 Difenil-4-amina-sulfonato de Zinco

a) Atmosfera dinâmica de ar

A curva referente às perdas de massa do composto Difenil-4-amina-sulfonato de Zinco sob atmosfera dinâmica de ar é apresentada na Figura 23. As atribuições teóricas referentes a estas perdas encontram-se na Tabela 11.

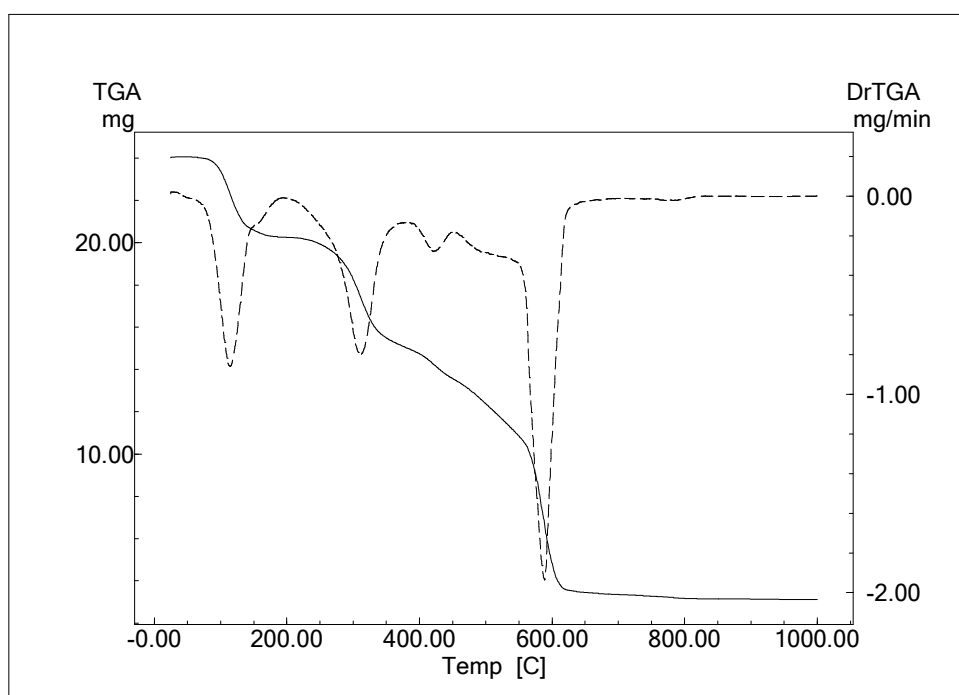


Figura 23 - Caracterização termogravimétrica da Zn(DAS)_2 em atmosfera dinâmica de ar.

Tabela 11 - Atribuições das perdas em atmosfera dinâmica de ar.¹⁷

Intervalo de Temperatura (°C)	Atribuição da Perda	Perda de massa experimental (%)	Perda de massa teórica (%)
26 - 147	5 H ₂ O	14,15	13,82
148 - 380	C ₆ H ₅ NH, SO ₂	23,15	23,95
381 - 1000	C ₁₂ H ₁₀ N, C ₆ H ₄ , SO ₃	49,69	49,75
	ZnO (resíduo)	13,01	12,48

Os dados da curva TGA/DTGA mostram que a desidratação do composto $\text{Zn(DAS)}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ocorreu até uma temperatura de aproximadamente 150°C, com a perda experimental de 14,15%, o que corresponde a saída de cinco moléculas de água (13,82%).

A partir da desidratação, o composto começa a perder a parte orgânica. Entre 151 e 380 °C, ocorreu a perda experimental de 23,15%, atribuída a saída de 1 C₆H₅NH e 1 SO₂ (23,95%). Quando uma temperatura próxima a 600°C foi atingida, toda a parte orgânica restante é removida. Essa perda experimental (49,69%), foi simulada como a saída de 1 C₁₂H₁₀N, 1 C₆H₄, 1 SO₃ (49,75%). A massa percentual do resíduo branco encontrado experimentalmente (13,01%) compara-se ao percentual do resíduo (12,48%) simulado como óxido de zinco (ZnO).^{15,16}

b) Atmosfera de Nitrogênio

A curva DSC em N₂, Figura 24, do composto difenil-4-amina-sulfonato de Zinco, mostra um pico endotérmico característico do processo de desidratação, confirmando assim os dados de infravermelho que apontam a presença de água no complexo. A desidratação da amostra de Zn(DAS)₂. 5H₂O ocorre, segundo a DSC, em uma única etapa endotérmica, a uma temperatura próxima a 100°C.^{14,28}

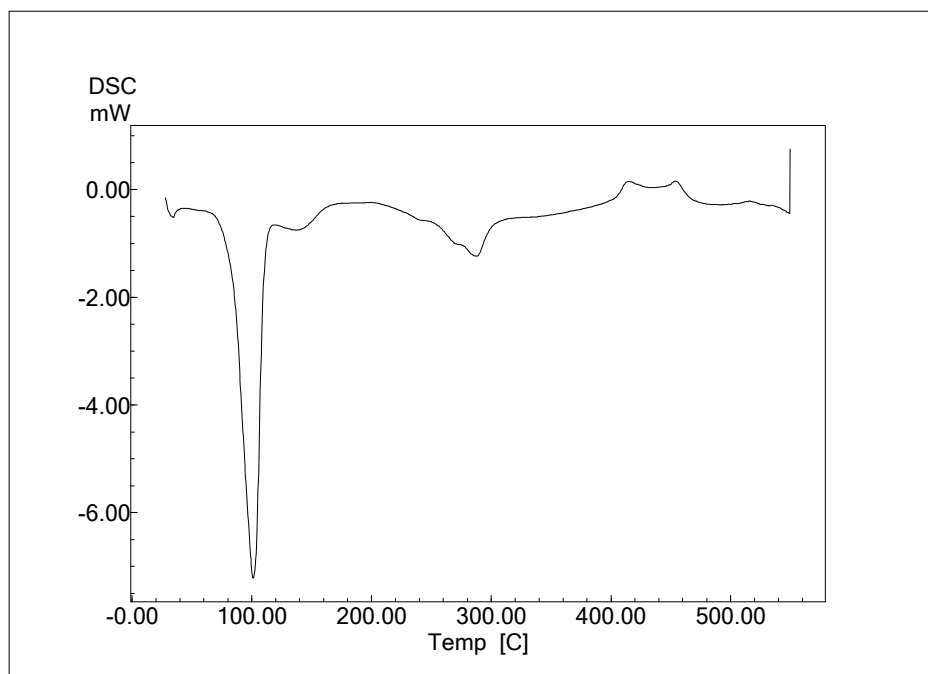


Figura 24 - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) do composto [Zn(DAS)₂]. 5H₂O.

A curva TGA/DTGA para o composto difenil-4-amina-sulfonato de Zinco sob atmosfera de nitrogênio é mostrada na Figura 25. Para simular o processo de

decomposição foram feitas atribuições teóricas das perdas de massa, de acordo com a Tabela 12, que mostraram a desidratação do produto até uma temperatura de aproximadamente 150°C, confirmando o que foi indicado na DSC.^{14,28}

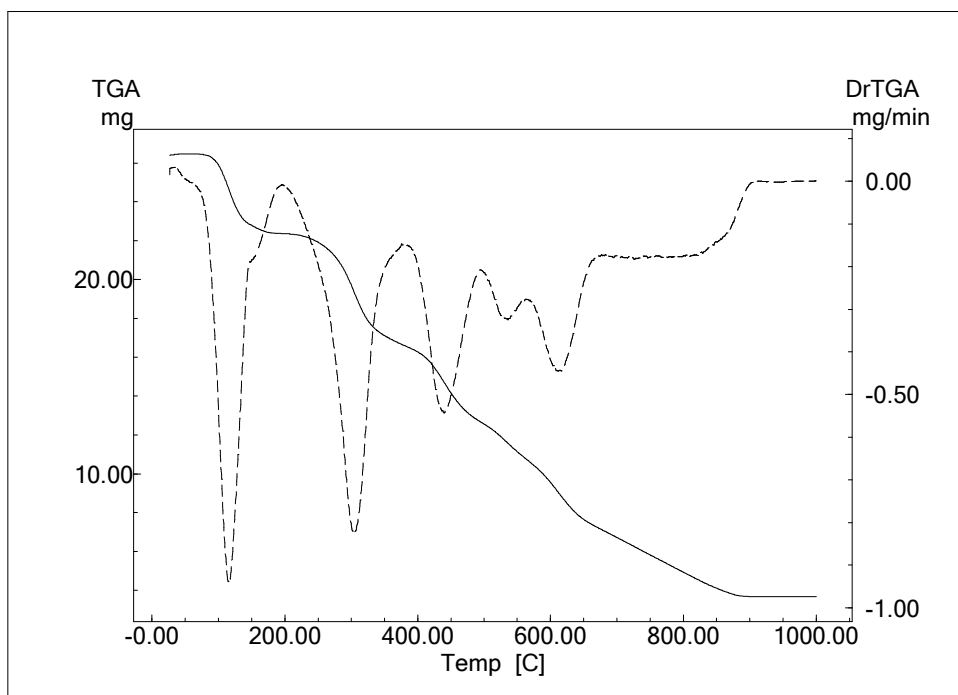


Figura 25 - Caracterização termogravimétrica da $\text{Zn}(\text{DAS})_2$ em atmosfera de Nitrogênio.

Tabela 12 - Atribuições das perdas em atmosfera de Nitrogênio.¹⁷

Intervalo de Temperatura (°C)	Atribuição da Perda	Perda de massa experimental (%)	Perda de massa teórica (%)
27-153	5 H_2O	13,97	13,82
154-379	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}$, SO_2	23,21	23,95
380-574	C_6H_4 , SO_3	23,40	23,95
575-1000	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}$	25,77	25,80
	ZnO (resíduo)	13,65	12,48

No intervalo entre 27 e 153 °C ocorreu a perda de massa de 13,97%, o que corresponde a saída de cinco moléculas de água (13,82%), confirmando que a desidratação ocorre em uma única etapa, conforme o previsto pela DSC.^{14,60} A partir daí, o composto anidro começa a se decompor. Numa temperatura próxima a 900°C, toda a parte orgânica foi removida. O percentual em massa do resíduo branco encontrado através da avaliação das perdas na curva de TGA (13,65%) pode ser comparado com o percentual do resíduo (12,48%) obtido na simulação das perdas (Tabela 12), atribuído ao óxido de zinco (ZnO).^{15,16}

c) Raios X dos Resíduos a 1000 °C

O teor do resíduo das análises termogravimétricas, sob atmosfera de dinâmica de ar e Nitrogênio, foram analisados por difratometria de Raios X (Figura 26). Os picos experimentais apresentados em 2θ estão na Tabela 13 e indicam que o resíduo é o óxido de zinco (ZnO: 81,38g/mol) com cristalização típica do sistema cristalino hexagonal.⁶⁶

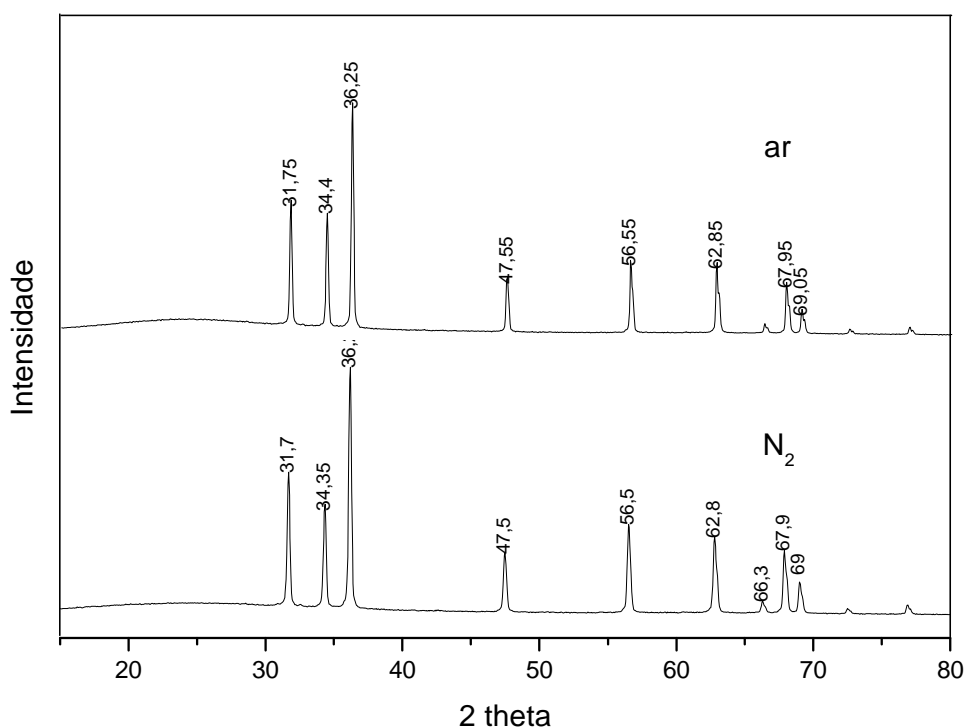


Figura 26 – Difrátogramas de Raios X dos resíduos (ZnO)⁶⁶ do composto $\text{Zn}(\text{DAS})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, obtidos em atmosferas dinâmica de ar e Nitrogênio.

Tabela 13 – Picos experimentais em 2θ para os resíduos das análises termogravimétricas sob atmosferas dinâmica de ar e Nitrogênio.

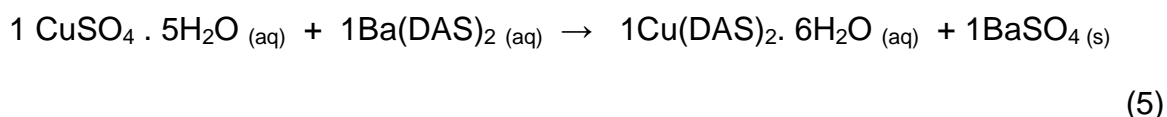
	Ângulo 2θ							
Nitrogênio	31,7	34,4	36,2	47,5	56,5	62,8	68,0	69,0
Dinâmica de ar	31,8	34,4	36,3	47,6	56,6	62,3	68,0	69,1

Assim, combinando-se as análises termogravimétricas, sob atmosfera inerte e oxidante, e os difratogramas de Raios X dos resíduos, tornou-se possível confirmar a fórmula proposta pelos dados da análise elementar: $\text{Zn}(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NO}_3\text{S})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ou simplesmente $\text{Zn}(\text{DAS})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

4.1.4 REAÇÕES PROPOSTAS E RENDIMENTO

4.1.4.1 Difenil-4-amina-sulfonato de Cobre

Assumindo como produto final da reação abaixo o composto com fórmula $\text{Cu}(\text{DAS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, tal como indicado pelos resultados das análises realizadas, o rendimento foi de 87,1%.



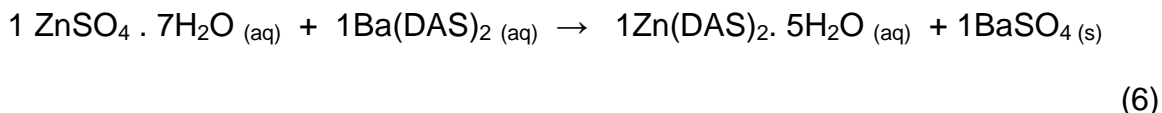
Apesar de o ligante aniônico difenil-4-amina-sulfonato apresentar características redutoras, o Cobre (II) não foi reduzido a Cobre (I). A redução pode não ter ocorrido por várias razões, como por exemplo: formação de um complexo estabilizado pela distorção de Jahn-Teller; e ainda por fatores que controlam a reação, como a proteção da luz e o uso de atmosfera inerte de Argônio.³⁶

A estabilização do complexo é evidenciada pelas análises termogravimétricas, visto que, somente em atmosfera oxidante há estabilização da massa, obtendo-se como resíduo o CuO . Em atmosfera inerte, contrariamente, a temperatura de 1000 °C, a perda de massa ainda acontece e o resíduo ainda mostra uma parte orgânica, conforme demonstrado pelas análises de IV e DRX.

Além disso, as análises térmicas (TGA e DSC) demonstram que a desidratação ocorre em duas etapas, com a saída inicial de quatro moléculas de água e depois de duas moléculas, indicando que as seis moléculas de água presentes no sulfonato se encontram ligadas de maneiras diferentes. Possivelmente, as duas moléculas de água que saem por último durante a decomposição térmica se encontram na esfera de coordenação primária do complexo. Assim, os ânions DAS ligados ao Cobre assumem uma forma diferente daquela encontrada no composto de Bário. Corroborar para esta sugestão a análise por infravermelho, que mostra uma mudança de simetria em comparação ao composto de Bário, que pode ser vista pela diminuição do número de bandas de estiramento assimétrico do grupo sulfonato no espectro.

4.1.4.2 Difenil-4-amina-sulfonato de Zinco

Um rendimento de 78,1% pôde ser calculado para o composto com fórmula $\text{Zn}(\text{DAS})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. A reação proposta é a que segue:



Entretanto, o composto contendo o íon Zinco, diferente do complexo de Cobre, mostra diferença aparentes quanto a estabilidade térmica que se completa mais facilmente, obtendo-se o resíduo final na forma de ZnO , tanto em atmosfera inerte (900°C) quanto em atmosfera oxidante (600°C). Isso pode sugerir que o composto apresente uma estabilidade menor que o de Cobre.

A desidratação do sulfonato de Zinco também ocorre de maneira distinta à do sulfonato de Cobre. As cinco moléculas de água são removidas em uma única etapa, conforme visto na TGA e DSC, e numa temperatura próxima a 100°C . Assim, as cinco moléculas de água se encontram, muito possivelmente, afastadas da esfera de coordenação primária do Zinco. Este fato não é de todo inesperado, já que este composto apresenta uma simetria parecida com a do composto de Bário, que é anidro. A análise por infravermelho das bandas relativas ao sulfonato indica essa semelhança entre os sulfonatos de Bário e de Zinco.

4.2 ESTUDO ELETROQUÍMICO DOS SULFONATOS COM A ANILINA

4.2.1 VOLTAMETRIA CÍCLICA DOS COMPONENTES DA SÍNTESE

4.2.1.1 Componentes Isolados

Para melhor compreender o mecanismo, pelo qual o ânion dopante difenil-4-amina-sulfonato (DAS) participa na eletropolimerização da anilina, utilizou-se um sulfonato de um íon mais simples, com menor carga, maior raio e sem a presença de orbitais d , o NaDAS. Medidas potenciodinâmicas foram realizadas com o aço AISI 304 em soluções de ácido sulfúrico, anilina/ácido sulfúrico e NaDAS/ácido sulfúrico, todos com concentração 0,1 mol/L, para verificar a influência de cada um na síntese eletroquímica, conforme a Figura 27. O limite inferior de potencial escolhido foi de -0,1 V, analisando o início da região passiva do aço AISI 304 em 10^{-1} mol/L de H_2SO_4 ; e o limite superior foi de 1,7 V, de acordo com o início da oxidação da água.

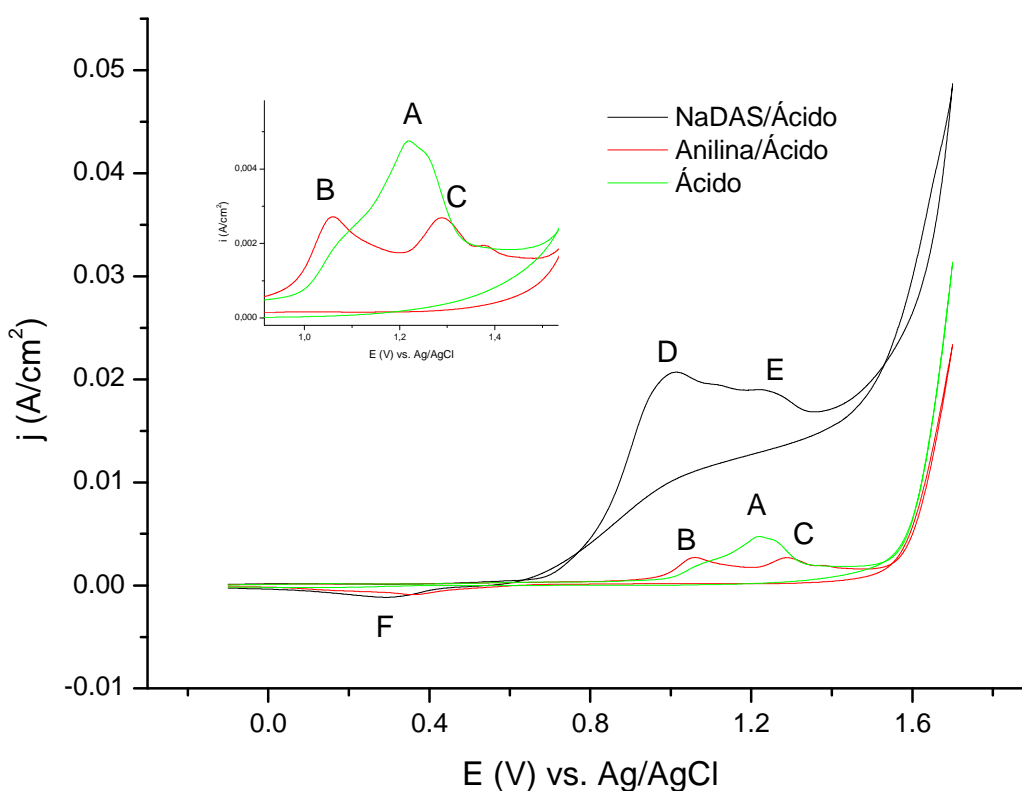
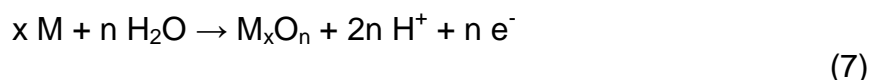


Figura 27 – Voltametrias Cíclicas (velocidade de varredura: 10 mV/s) do aço AISI 304 em: H_2SO_4 (0,1 mol/L), Anilina/ H_2SO_4 (0,1 mol/L) e NaDAS/ H_2SO_4 (0,1 mol/L).

Na Figura 27, a voltametria cíclica feita apenas com aço AISI 304 em meio ácido, indica que o aço permanece passivo na região de potencial anódica de -0,1 V a 1,0 V. A partir daí se inicia a dissolução do aço, pico em 1,2 V (pico A), deixando-o no estado ativo.^{41,46} Em seguida, a passivação do eletrodo ocorre e óxidos são formados sobre a superfície metálica, conforme a equação abaixo.⁴¹



Quando se tem a anilina, aparecem os picos de oxidação B e C, que correspondem aos potenciais de 1,1 V e 1,3 V, respectivamente. O primeiro pico de oxidação da anilina (B) ocorre próximo ao início da dissolução do aço.^{46,51} O segundo pico (C) indica a possível oxidação da anilina ou a passivação do substrato. Entretanto, varreduras sucessivas foram necessárias para esclarecer este assunto. Assim, foi observado que o pico C diminui consideravelmente no segundo ciclo (Figura 28), indicando que este está relacionado com a oxidação da anilina e mostrando o efeito inibidor exercido pela mesma.^{7,40}

Ainda na Figura 27, o voltamograma para a NaDAS em meio ácido apresenta dois picos de oxidação em 1,0 V (pico D) e em 1,3 V (pico E), com valores de densidade de corrente cerca de dez vezes maiores do que para o aço em ácido sulfúrico e anilina isoladamente. A oxidação das moléculas de DAS ocorre em potenciais menos positivos que a oxidação das moléculas de anilina, o que pode ser um fator que potencializa a eletropolimerização da anilina.

Na varredura reversa aparecem picos de redução (F) para a anilina e para a NaDAS em meio ácido atribuídos a redução das espécies oxidadas na varredura anódica.

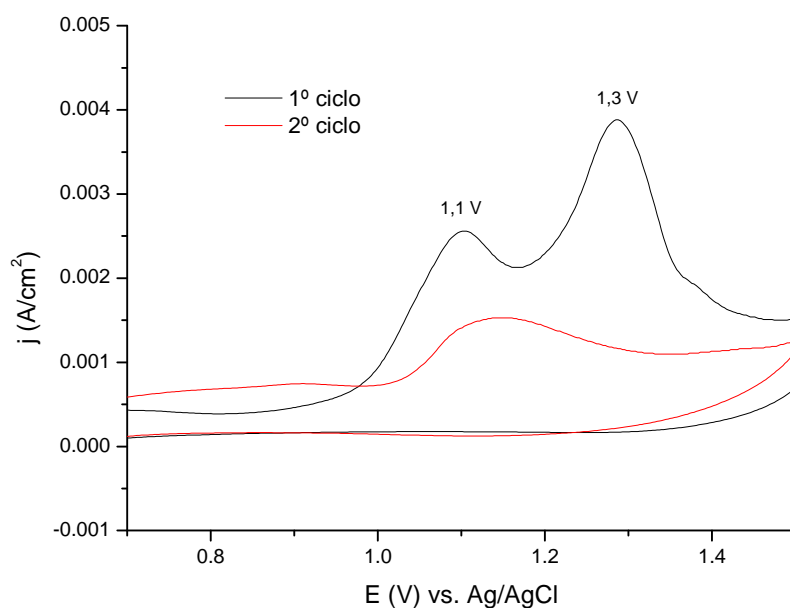


Figura 28 – Voltametrias Cíclicas (velocidade de varredura: 10 mV/s) do aço AISI 304 para a solução de Anilina/H₂SO₄ (0,1 mol/L) no primeiro e segundo ciclos (0,7 a 1,5 V).

4.2.1.2 Sulfonato/Anilina

Na Figura 29, é apresentada a voltametria cíclica da anilina, da NaDAS e da NaDAS com a anilina na proporção molar 1:1 para comparação. Quando o dopante NaDAS é adicionado a anilina, há um aumento da densidade de corrente em relação à anilina não dopada. No sentido anódico da varredura do sistema NaDAS/Anilina, observa-se três picos distintos identificados como A, B e C. O primeiro sinal pode estar associado a oxidação da molécula de DAS e os dois últimos com a oxidação da anilina. A densidade de corrente diminui bruscamente após atingir o potencial do sinal C, depois aumenta rapidamente na região de oxidação do solvente:



Na varredura reversa (sentido catódico, Figura 29) a densidade de corrente diminui rapidamente para valores próximos de zero, para todas as soluções contendo anilina, indicando a formação de polianilina na superfície da liga. Na ausência das moléculas de anilina no meio, as moléculas de DAS são oxidadas e o polímero formado no sentido anódico é dissolvido. Este efeito pode ser observado devido aos

altos valores de densidade de corrente na varredura reversa. Além disso, o valor da densidade de corrente pode ter contribuição da dissolução do filme passivo da liga metálica.

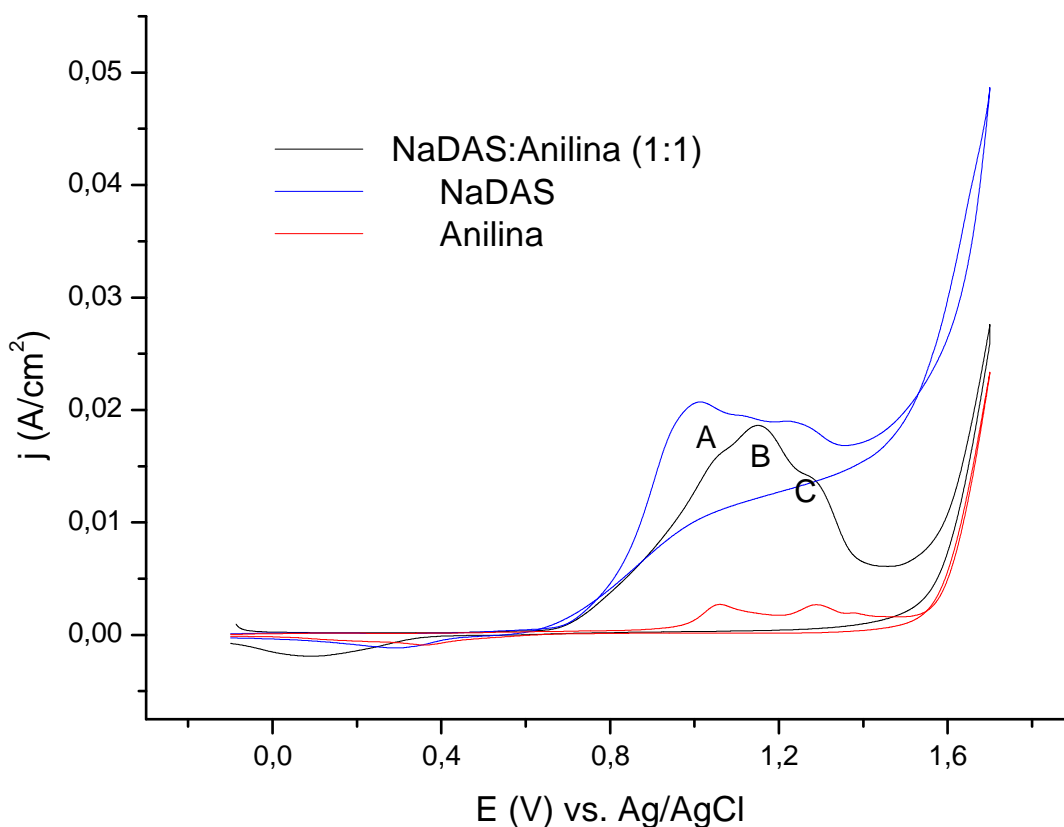


Figura 29 – Voltametrias Cíclicas (velocidade de varredura: 10 mV/s) do aço AISI 304 em: Anilina/H₂SO₄ (0,1 mol/L), NaDAS/H₂SO₄ (0,1 mol/L) e NaDAS/Anilina/H₂SO₄ (0,1 mol/L).

4.2.1.3 Escolha da proporção ótima dos Reagentes

Deste modo, partiu-se para a escolha da melhor proporção molar de NaDAS/Anilina a ser empregada na síntese. Foram feitos testes com as concentrações apresentadas na Tabela 14:

Tabela 14 – Concentrações de NaDAS e Anilina.

NaDAS (mol/L)	Anilina (mol/L)	Proporção Molar DAS/Anilina
0,1	0,025	4:1
0,1	0,05	2:1
0,1	0,1	1:1
0,05	0,1	1:2
0,025	0,1	1:4

As varreduras correspondentes a cada proporção molar seguem na Figura 30. É notável que quanto maior a quantidade de anilina, menores são as densidades de corrente, o que está de acordo com os resultados obtidos para a anilina não dopada da Figura 29.

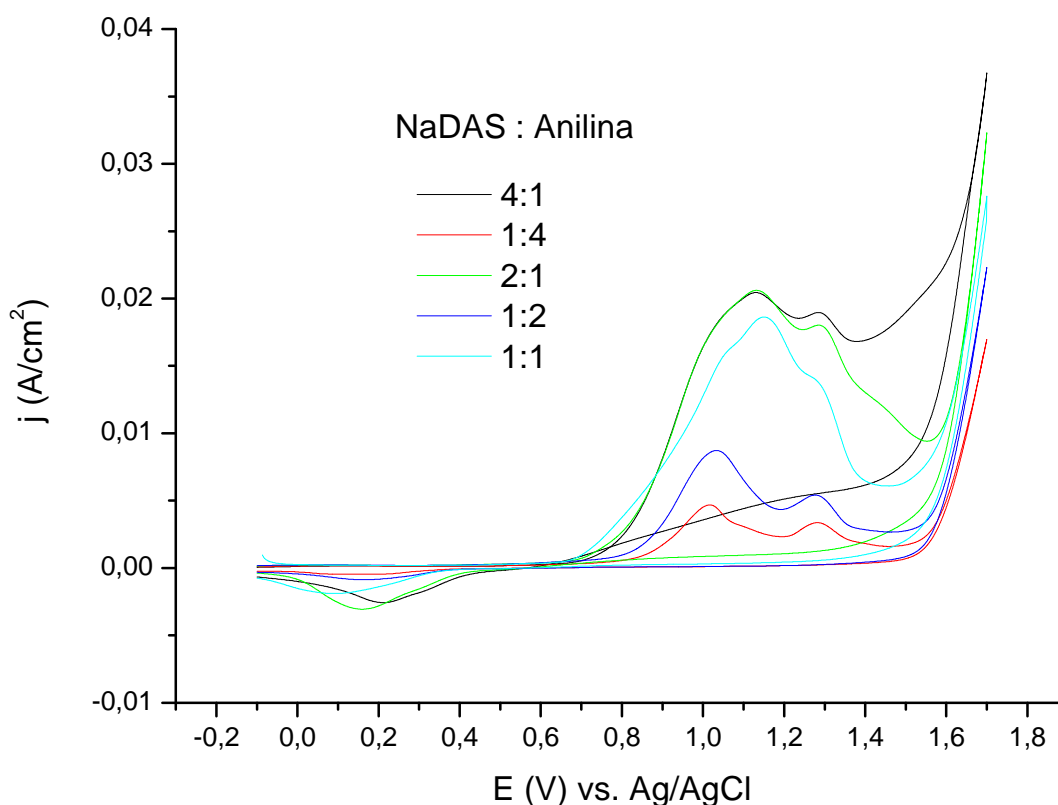


Figura 30 – Voltametrias Cíclicas (velocidade de varredura: 10 mV/s) do aço AISI 304 no sistema NaDAS/Anilina/H₂SO₄ em diferentes proporções.

Para selecionar a melhor proporção foram levados em consideração dois fatores: valores de corrente de oxidação e aderência do filme obtido. Nas proporções onde a concentração de NaDAS é maior, 4:1 e 2:1, a densidade de corrente é mais alta

(0,020 A/cm²); porém, na proporção 4:1, a formação do filme polimérico sob a superfície do eletrodo é dificultada devido a solubilidade de NaDAS em água. Além disso, o excesso de NaDAS compromete a análise dos picos de oxidação da anilina, pois prevalece a resposta das moléculas de DAS na superfície do eletrodo.

Ao contrário, quando há excesso de anilina (1:2 e 1:4), os picos de oxidação da mesma são bem definidos. No entanto, as densidades de corrente são muito baixas no primeiro pico: 0,009 e 0,005 A/cm² para as proporções 1:2 e 1:4, respectivamente, e se comparam com o sistema sem a presença de DAS. Assim, foi escolhida a proporção de 1:1 para ser utilizada ao longo trabalho, pois nela a densidade de corrente é alta no primeiro pico (0,018 A/cm²), e há a formação de um filme na superfície.

4.2.1.4 Voltametrias Cíclicas com os Sulfonatos sintetizados

Com a escolha da proporção molar de DAS/Anilina, foram feitos os voltamogramas com os produtos das sínteses, Cu(DAS)₂.6H₂O e Zn(DAS)₂.5H₂O, de forma a verificar a influência do cátion metálico na polimerização da anilina. Para os testes com Cu(DAS)₂.6H₂O e Zn(DAS)₂.5H₂O a concentração utilizada foi de 0,05 mol/L para estes, 0,1 mol/L para a anilina e 0,1 mol/L para o ácido, mantendo a proporção molar de 1:1 DAS/Anilina.

As voltametrias dos sulfonatos isolados não apresentaram diferenças significativas, mostrando que a oxidação acontece no ânion. Já na presença da anilina com os sulfonatos (proporção molar 1:1 DAS/Anilina), Figura 31, pode-se notar três picos de oxidação, sendo a região C referente a oxidação do solvente. O pico A refere-se a oxidação do ânion DAS em conjunto com a oxidação da anilina e o pico B refere-se a oxidação da anilina. Ambos podem ser vistos com maior nitidez na presença dos dopantes sintetizados.

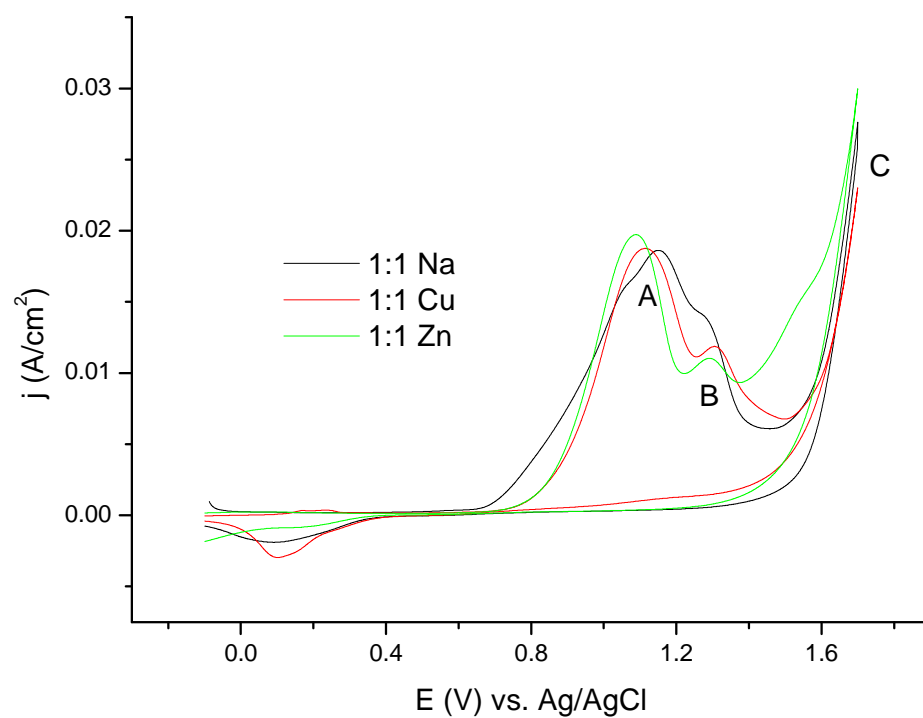


Figura 31 – Voltametrias Cíclicas (velocidade de varredura: 10 mV/s) do aço AISI 304: (a) NaDAS, $[\text{Cu}(\text{DAS})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Zn}(\text{DAS})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ com Anilina 0,1 mol/L em H_2SO_4 0,1 mol/L.

4.2.2 OBTENÇÃO DOS FILMES DE POLIANILINA

4.2.2.1 Polianilina sem os Sulfonatos

Para a obtenção dos filmes de polianilina, foram feitas varreduras sucessivas (20 ciclos) de -0,1 V até 1,5 V, com a solução de anilina e ácido, e depois com as soluções de anilina, sulfonatos e ácido. Essas varreduras em uma faixa de potencial menor permitiram excluir a região de oxidação do solvente, onde há um grande aumento da corrente. Nos dois casos, com e sem sulfonatos, um depósito polimérico se formou sobre o eletrodo de aço AISI 304. Na Figura 32, encontram-se as varreduras sucessivas (20 ciclos) da solução de anilina em meio ácido.

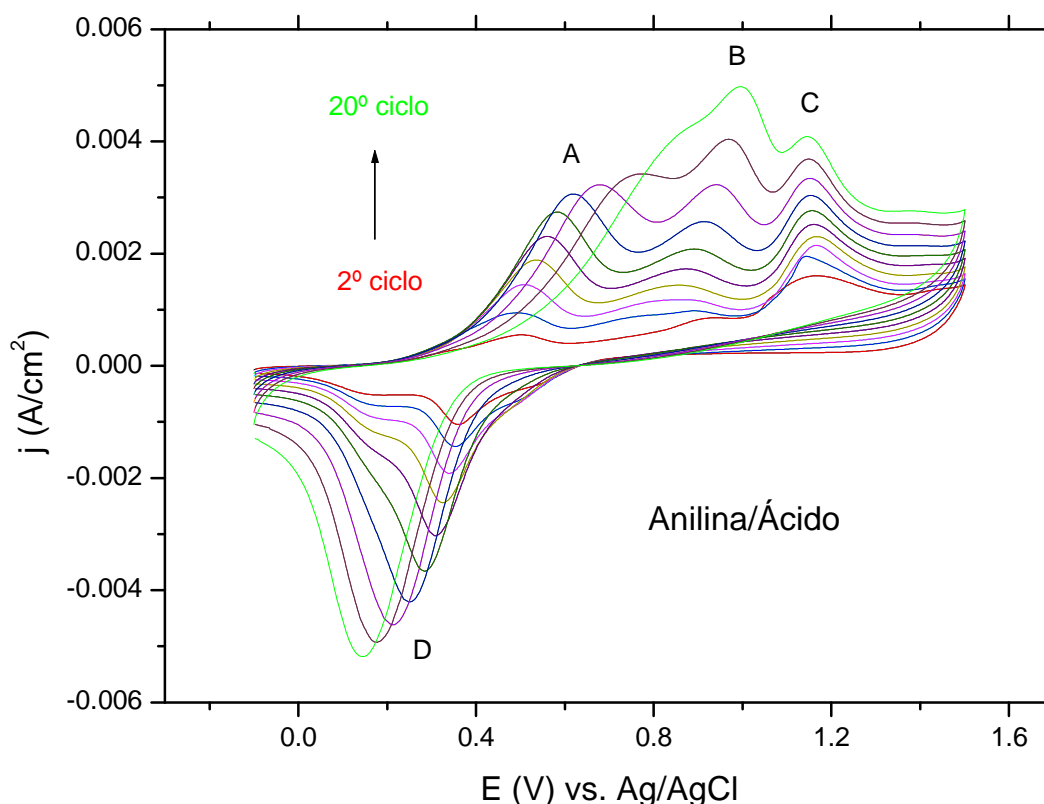


Figura 32 – Voltametrias Cíclicas sucessivas de Anilina/ H_2SO_4 (0,1 mol/L) do aço AISI 304 (20 ciclos e velocidade de varredura: 10 mV/s).

Nos ciclos sucessivos da anilina em meio ácido, a corrente aumenta com o aumento do número de ciclos, indicando que o filme formado possui características condutoras e que está ocorrendo um aumento na espessura dos filmes. O pico anódico A se desloca para potenciais mais positivos com o aumento do número de ciclos: de 0,5 V no segundo ciclo para 0,7 V no 16º ciclo e corresponde a transição leucoesmeraldina-esmeraldina (forma reduzida para parcialmente oxidada).⁴¹

De acordo com a literatura, nos potenciais superiores a 0,8 V (B e C), ocorre a formação de espécies intermediárias entre a forma esmeraldina e pernigranilina: p-benzoquinona, p-aminofenol e quinonasiminas. A p-benzoquinona é o principal produto da degradação da polianilina, sendo oriunda da hidrólise das espécies com maior estado de oxidação (forma quinóide).^{40,44,45,46,67} Para verificar se estes picos corresponderiam a transição das formas da polianilina ou a degradação da mesma, foram feitas medidas de espectroscopia no infravermelho (Figura 35). Nessas medidas não foram detectadas bandas correspondentes ao grupo carbonila presente na p-benzoquinona. Portanto, o pico B pode ser atribuído a transformação da esmeraldina em sal de esmeraldina e o Pico C a transição do sal de esmeraldina em pernigranilina.

No sentido catódico observa-se apenas o pico D (- 0,3 V), onde a esmeraldina é obtida a partir da pernigranilina. Aparentemente, a área do pico catódico é a soma dos picos anódicos, demonstrando que o processo é reversível.

4.2.2.2 Polianilina com os Sulfonatos

Então, varreduras sucessivas da anilina foram feitas na presença dos sulfonatos de Sódio, Cobre e Zinco (Figura 33), em meio ácido, para comparação com os dados da anilina sem os sulfonatos, da Figura 32. Como os resultados obtidos foram semelhantes, apenas as varreduras da Figura 33c serão discutidas.

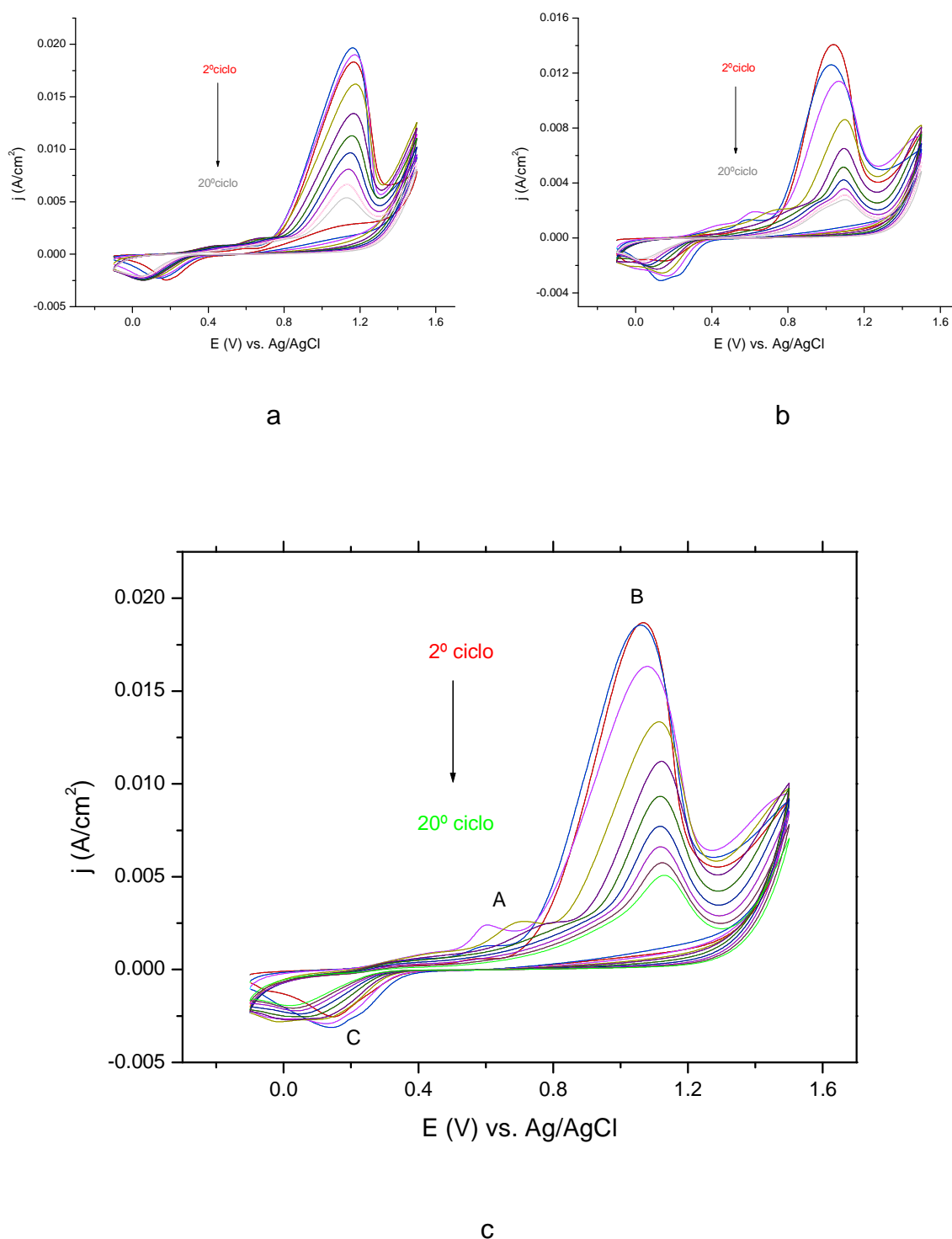


Figura 33 – Voltametrias Cíclicas sucessivas do aço AISI 304 (20 ciclos e velocidade de varredura: 10 mV/s): a) NaDAS/Anilina/H₂SO₄; b) [Zn(DAS)₂].5H₂O/Anilina/H₂SO₄; c) [Cu(DAS)₂].6H₂O/Anilina/H₂SO₄.

Nos primeiros ciclos, a leucoesmeraldina converte-se em esmeraldina na região A. O pico B (1,0 V), que diminui com o aumento do número de ciclos, com comportamento contrário ao observado na Figura 32 (varreduras sucessivas de Anilina/Ácido), indica a oxidação do ânion sulfonato. A diminuição da corrente demonstra que os filmes de

polianilina com os sulfonatos tornam-se cada vez mais resistivos com o número de ciclos. No sentido catódico, observa-se apenas o pico C, que é atribuído a redução da esmeraldina em leucoesmeraldina. Como a área do pico catódico é menor que a área dos picos anódicos, o processo não é reversível.⁴⁶

A variação da intensidade de corrente no pico B fornece informações sobre o aumento da resistência dos filmes de polianilina com os sulfonatos de Sódio, Cobre e Zinco. A relação entre a densidade de corrente do potencial de 1,0 V em função do número de ciclos é proporcional ao aumento da resistência dos polímeros, como pode ser visualizado na Figura 34.

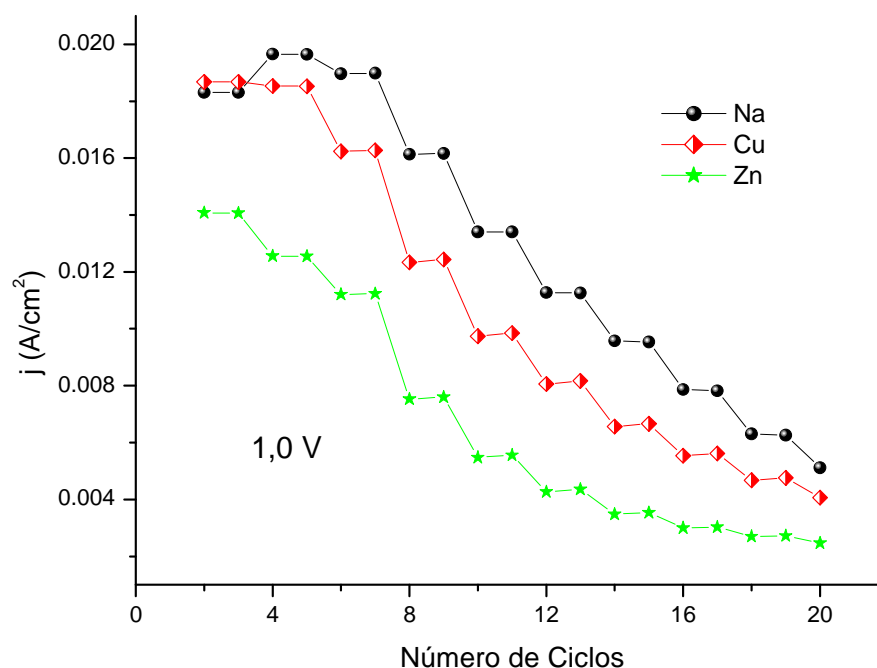


Figura 34 – Relação Corrente/Área no potencial de 1,0 V pelo número de Ciclos.

Os filmes de anilina sem e com os sulfonatos depositados sobre o aço AISI 304, foram então caracterizados por espectroscopia de infravermelho, micrografia eletrônica de varredura e espectroscopia de impedância eletroquímica.

4.2.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE POLIANILINA

a) Espectros de Absorção na região do Infravermelho (IV)

A análise na região do Infravermelho dos depósitos obtidos foi realizada para verificar a presença de produtos da degradação da polianilina e dos sulfonatos na estrutura polimérica. Por isso, nesse estudo foi utilizado apenas o filme de polianilina com o sulfonato de Cobre. A Figura 35 mostra os espectros da polianilina eletropolimerizada e da polianilina com o sulfonato de Cobre sobre o aço AISI 304.

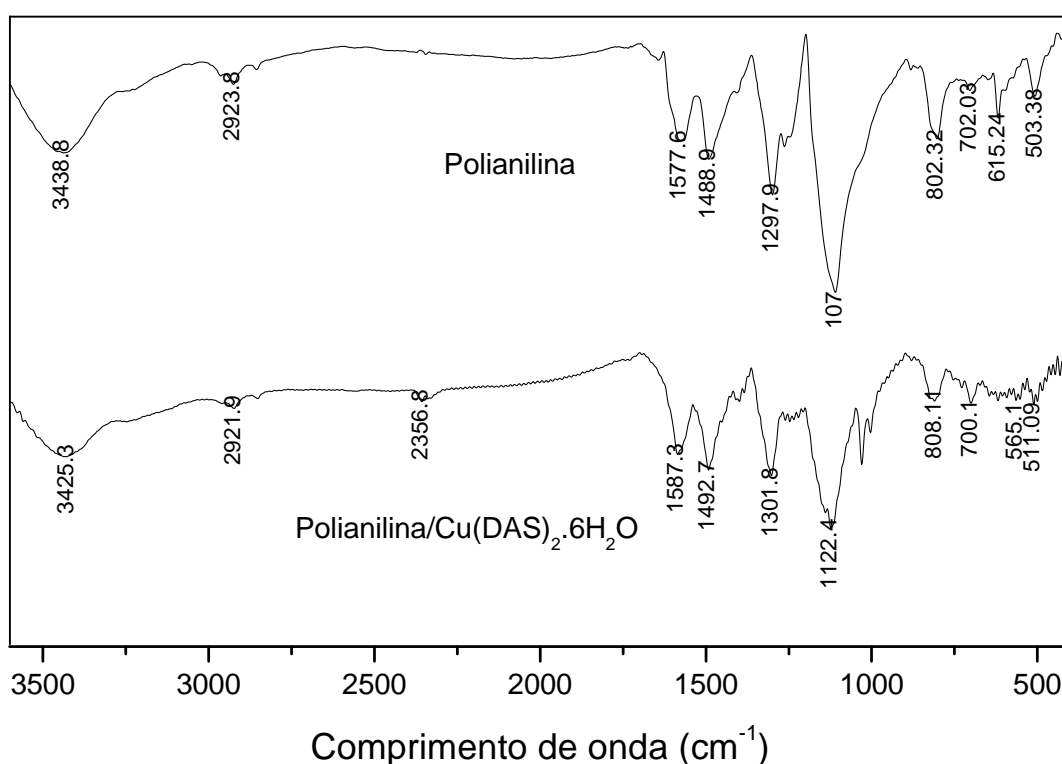


Figura 35 - Análise por infravermelho da polianilina e da polianilina com o composto Cu(DAS)₂.6H₂O.

Nos dois casos aparece uma banda ao redor de 3400 cm⁻¹ atribuída ao estiramento O-H indicando a presença de água. A partir de 1600 cm⁻¹ aparecem as bandas características da polianilina e do ligante DAS. As atribuições são mostradas na Tabela 15.

Tabela 15 - Comparação das frequências de infravermelho para os depósitos.⁶¹

Atribuição (cm ⁻¹)	Polianilina	Polianilina com Cu(DAS) ₂ · 6H ₂ O
δ (N-H)	1597 (m)	1567 (m)
ν (C=C)	1489 (m)	1493 (m)
ν (C-N)	1298 (f)	1302 (m)
ν_{as} (SO ₃)	-	1123 (f)
δ (C-H) plano	1108 (f)	1123 (f)
ν_s (SO ₃)	-	1029 (m), 1003 (m)

*(f = forte), (fr = fraco), (m = médio).

Em 1587 cm⁻¹, para a polianilina, e em 1567 cm⁻¹, para a polianilina com sulfonato, aparece uma banda característica da deformação angular N-H simétrica no plano. As bandas em 1489 cm⁻¹ (polianilina) e 1493 cm⁻¹ (polianilina com sulfonato) são associadas a deformação axial C=C dos anéis quinóides e benzóides. Na região de 1300 cm⁻¹ (1298 cm⁻¹ para a polianilina e 1302 cm⁻¹ para a polianilina com sulfonato) aparecem as bandas associadas a deformação axial C-N. Para a polianilina aparece uma banda em 1108 cm⁻¹ atribuída a deformação axial C-H no plano. Já na polianilina com sulfonato a banda em 1123 cm⁻¹ pode ser associada tanto a deformação angular C-H no plano quanto a deformação axial assimétrica da ligação S=O. Em 1029 e 1003 cm⁻¹ aparecem as bandas associadas à deformação axial simétrica S=O, o que mostra a presença do grupo sulfonato no depósito polimérico. Dessa região em diante aparecem bandas características da deformação angular C-H fora do plano.^{44,61}

b) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens dos depósitos de polianilina, sem e com os sulfonatos metálicos, obtidas com o Microscópio Eletrônico de Varredura, foram empregadas para encontrar diferenças na morfologia e para visualizar a homogeneidade dos depósitos. A porosidade da estrutura do polímero pode ser decorrente do processo de nucleação e conseqüente crescimento do filme, bidimensional (2D) ou tridimensional (3D). Os filmes apresentam estrutura porosa quando o crescimento ocorre preferencialmente segundo o mecanismo 3D. Na Figura 36, encontram-se as imagens ampliadas 5000 (a) e 15000 (b) vezes do depósito de polianilina sem os sulfonatos. Este depósito

apresentou uma estrutura bastante porosa e globular (formada por pequenos glóbulos), com crescimento desordenado em 3D, característica da polianilina.

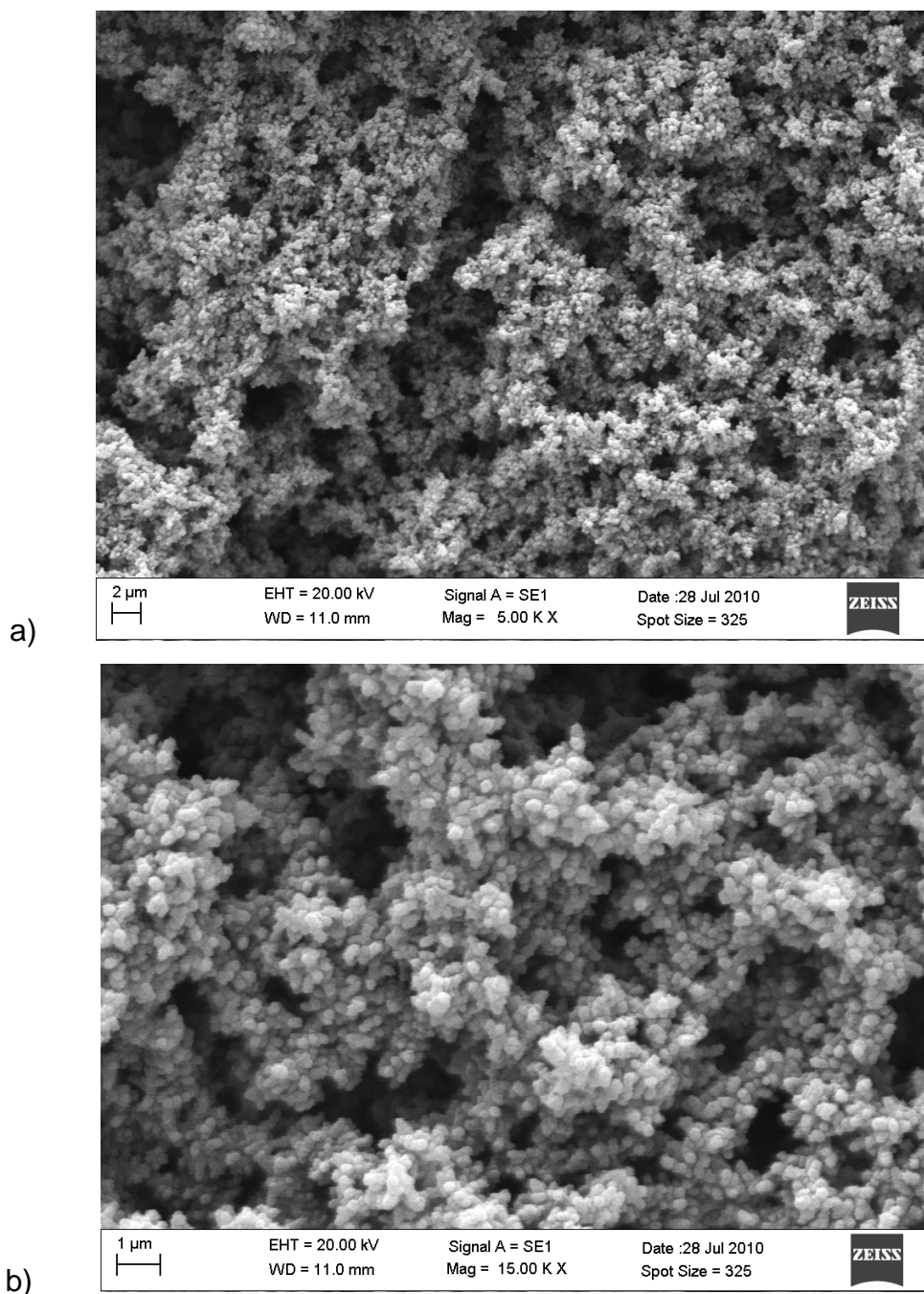


Figura 36 – Microscopia Eletrônica de Varredura do depósito polimérico da Polianilina sem sulfonato obtido por voltametria cíclica (20 ciclos) com ampliações de 5000 (a) e 15000 (b) vezes.

A adição de NaDAS à anilina (Figura 37) tornou a estrutura do depósito polimérico mais organizada e mais compacta que a estrutura da polianilina sem os sulfonatos. Isso mostra que o NaDAS interfere no mecanismo de nucleação e no crescimento do polímero, com o filme crescendo preferencialmente em 2D.

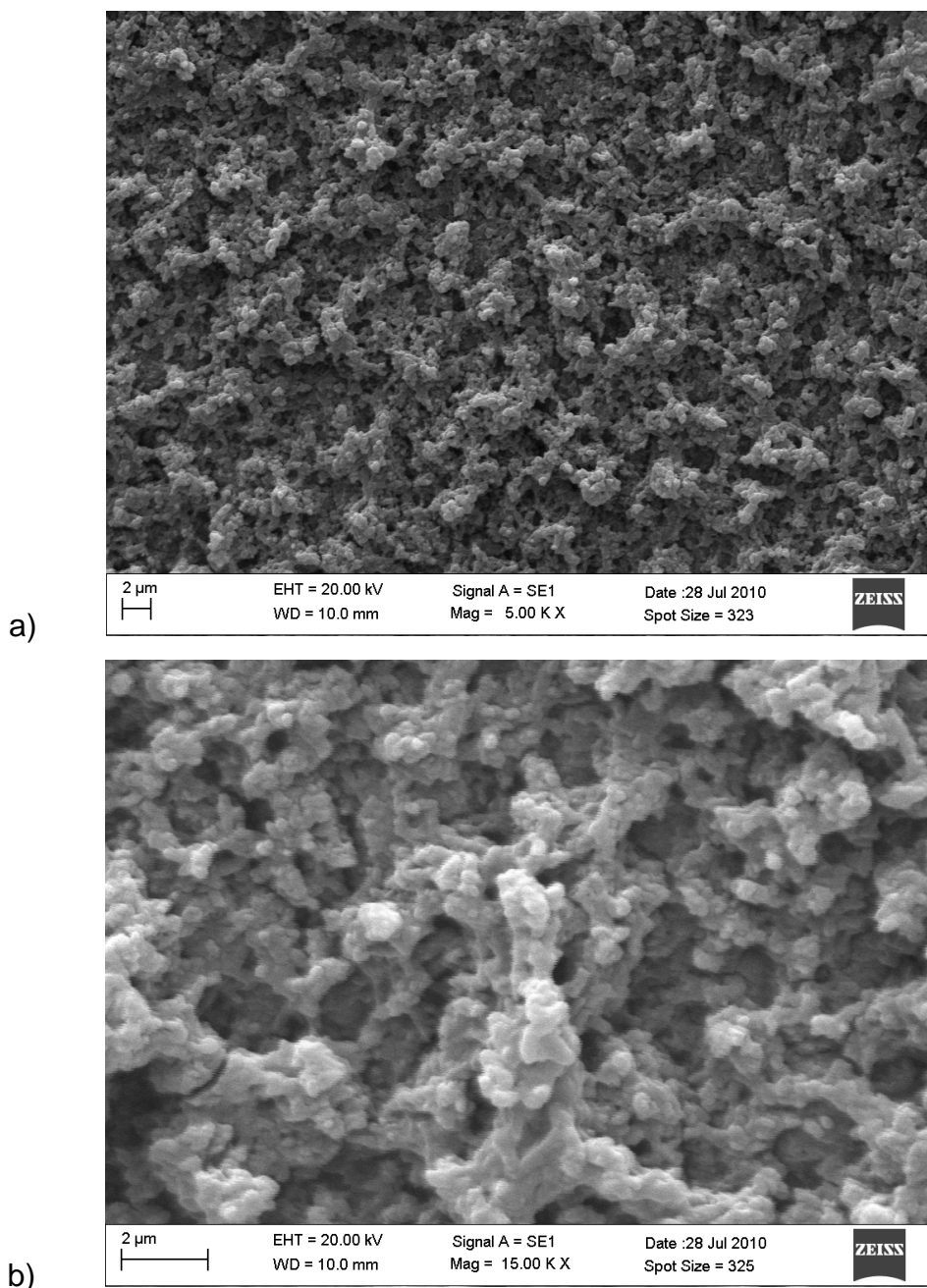


Figura 37 – Microscopia Eletrônica de Varredura do depósito polimérico da Polianilina com NaDAS obtido por voltametria cíclica (20 ciclos) com ampliações de 5000 (a) e 15000 (b) vezes.

Na presença de $\text{Cu}(\text{DAS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Figura 38) os filmes crescem segundo um mecanismo aparentemente misto, 2D e 3D. Por isso a estrutura do depósito é irregular, constituída por duas partes distintas: uma camada mais homogênea

contendo depósitos bastante porosos sobre ela. A mudança ocorrida na estrutura da polianilina talvez decorra da substituição dos íons Sódio pelos íons Cobre nos sulfonatos. O Cobre (II) apresenta dois ligantes difenil-4amina-sulfonato (DAS) em sua esfera de coordenação, e como a proporção 1:1 (DAS:Anilina) está definida com relação ao ligante, criou-se um excesso de anilina. Assim, ocorre a formação de um depósito regular de sulfonato-polianilina, e centros de crescimento sobre estes depósitos constituídos por polianilina desdopada.

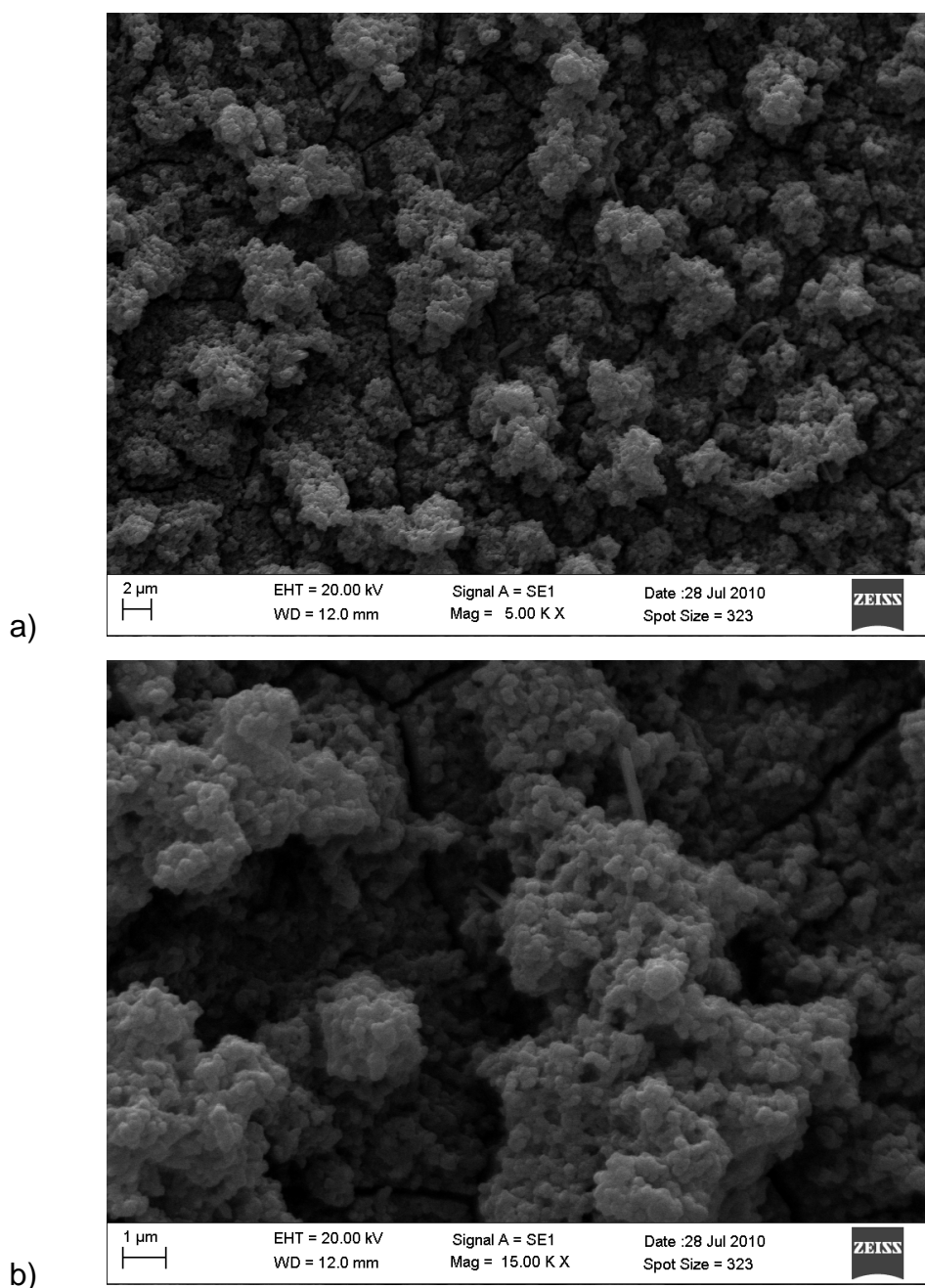


Figura 38 – Microscopia Eletrônica de Varredura do depósito polimérico da Polianilina com $\text{Cu}(\text{DAS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ obtido por voltametria cíclica (20 ciclos) com ampliações de 5000 (a) e 15000 (b) vezes.

Na presença de $\text{Zn}(\text{DAS})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Figura 39) a estrutura do depósito também é irregular (mecanismo misto, 2D e 3D) de maneira semelhante ao ocorrido com o sulfonato de Cobre. Isso deve ter acontecido pelos motivos já citados nos depósitos com $\text{Cu}(\text{DAS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. No entanto, os centros de crescimento são menos porosos que os da estrutura contendo Cobre.

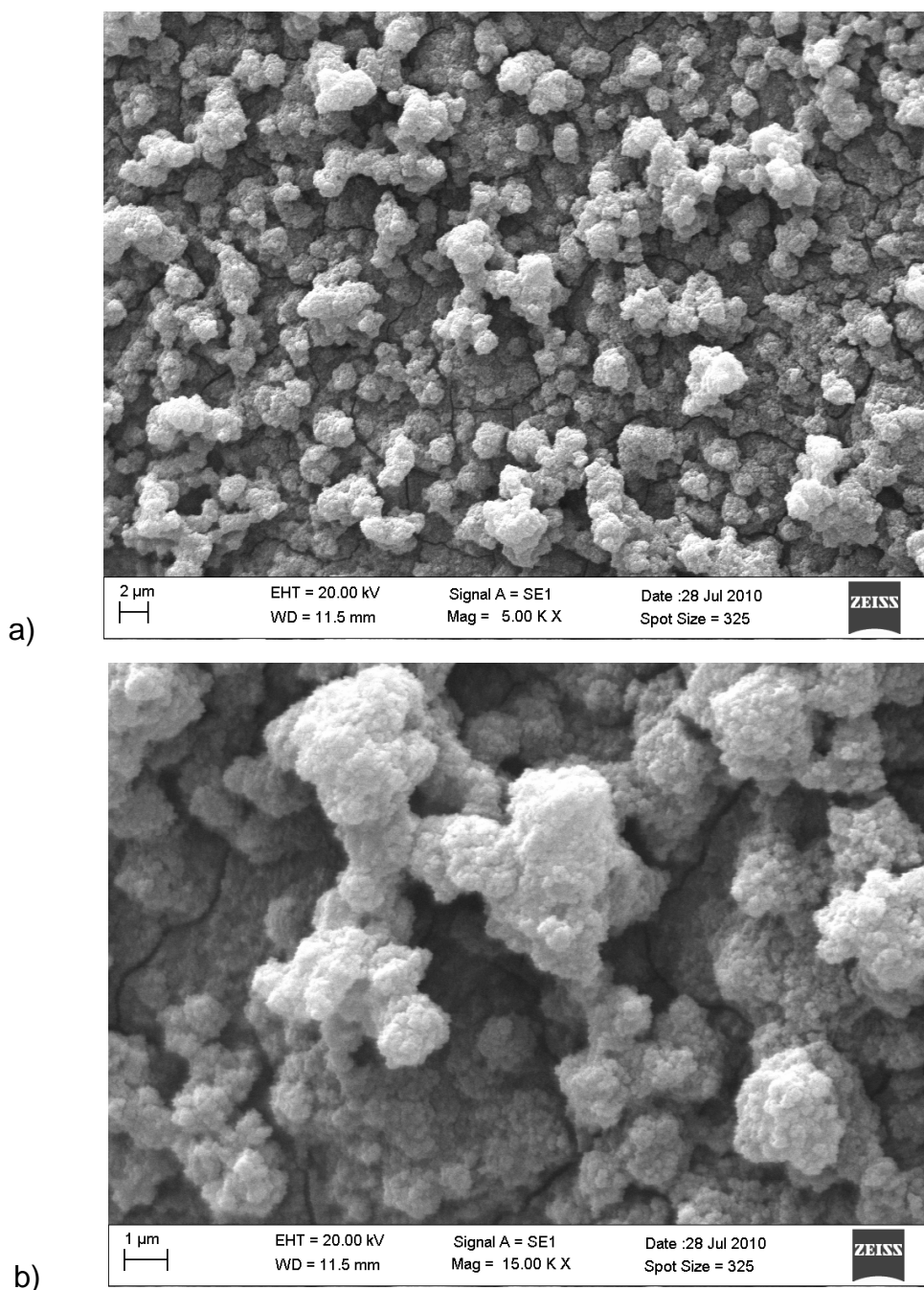


Figura 39 – Microscopia Eletrônica de Varredura do depósito polimérico da Polianilina com $\text{Zn}(\text{DAS})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ obtido por voltametria cíclica (20 ciclos) com ampliações de 5000 (a) e 15000 (b) vezes.

c) Espectros de Impedância Eletroquímica (EIE)

Os depósitos de polianilina sem e com os sulfonatos metálicos, produzidos através das varreduras sucessivas, foram submetidos a ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica em uma solução de NaCl 0,5 mol/L, para estudar as reações de corrosão e determinar a resistência de polarização e a capacitância de dupla camada. Na Figura 40, encontra-se a representação de Nyquist para o aço, para a anilina, anilina com NaDAS, anilina com $\text{Cu}(\text{DAS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e anilina com $\text{Zn}(\text{DAS})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ depois de 20 varreduras.

Na representação de Nyquist, observam-se os valores da parte imaginária da impedância (correspondentes a valores de resistências indutiva e capacitiva) em função dos valores da parte real (que correspondem a valores de resistência). Numa ampla faixa de frequência, é possível distinguir os processos controlados pela cinética das reações redox na região de altas frequências ($\geq 10^4 \text{Hz}$), dos processos controlados pelo transporte de massa na região de baixas frequências ($< 10^{-1} \text{Hz}$).^{68,69}

Assim, os diagramas de impedância da Figura 40, indicam uma diminuição da resistência de polarização para a polianilina em relação ao aço AISI 304, principalmente nas polianilinas com os sulfonatos metálicos. Para os filmes de polianilina sem sulfonatos, na região de baixa frequência, é observado um comportamento indutivo. O comportamento indutivo nas medidas de impedância está associado à corrosão. A estrutura porosa do depósito de polianilina sem sulfonatos (Figura 36) deve ter causado este efeito.

Com relação à polianilina com os sulfonatos, os menores valores de resistências de polarização derivam da facilidade de transporte eletrônico através dos filmes. A polianilina com o NaDAS apresentou a maior resistência, fato explicado pelo NaDAS possuir apenas um ligante e formar um depósito menos poroso que a polianilina com os complexos de Cobre e Zinco. A porosidade na estrutura das polianilinas com os metais *d* deve ter acontecido pelo maior número de ânions ligantes e conseqüentes distorções na estrutura dos depósitos poliméricos.

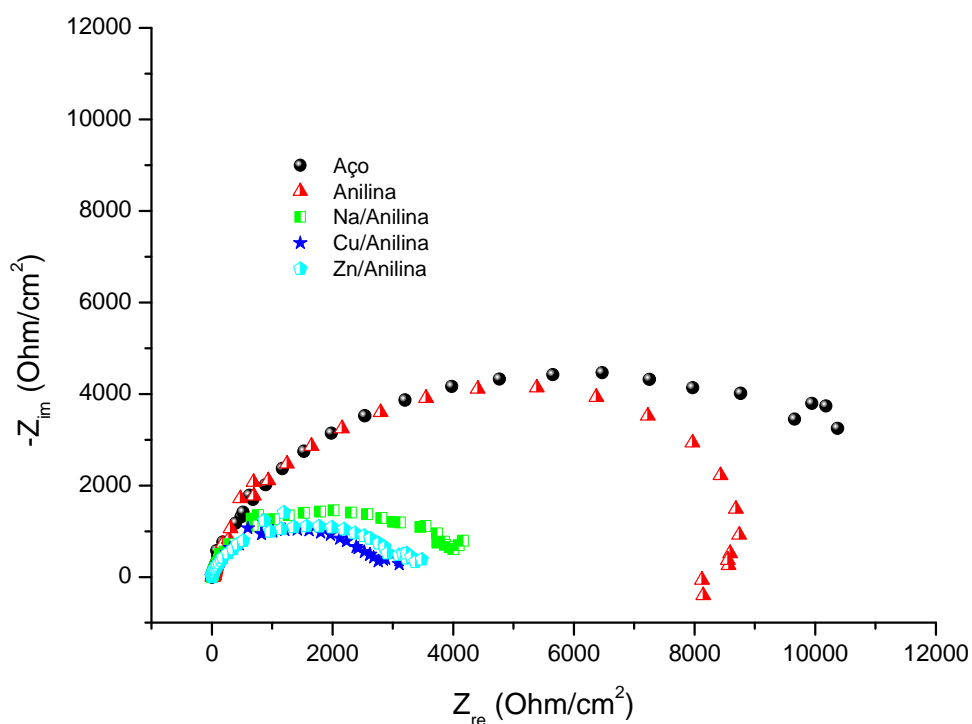


Figura 40 – Representação de Nyquist dos valores de impedância para o aço, para a anilina e para a anilina com os sulfonatos de Sódio, Cobre e Zinco depois de 20 varreduras.

Os valores de cada componente pertencente ao circuito equivalente da Figura 41 e suas respectivas estimativas de erro são apresentados na Tabela 16. O software utilizado para as simulações consistiu no próprio gerenciador do equipamento de aquisição dos dados (Autolab Potentiostat/ Galvanostat, Modelo PGSTAT 302N), denominado Frequency Response Analyser (FRA), que possui como forma de interpretação dos resultados obtidos nos ensaios a comparação de dados empíricos com um circuito nele montado.

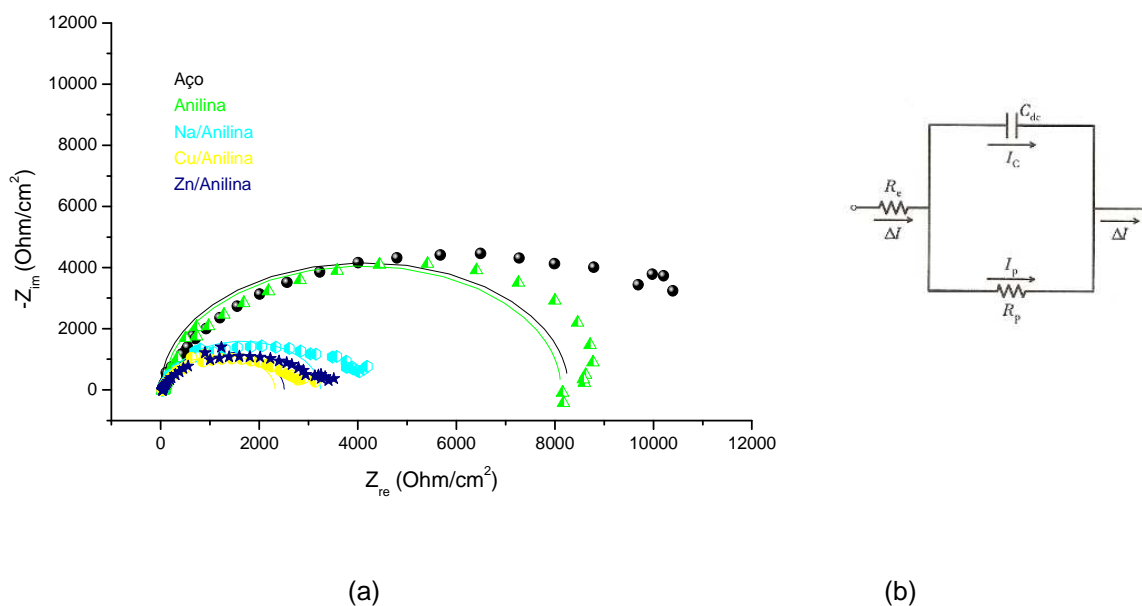


Figura 41 – (a) Representação de Nyquist com os valores de impedância simulados; (b) Circuito equivalente para os depósitos de anilina e de anilina com os sulfonatos de Sódio, Cobre e Zinco depois de 20 varreduras.

Tabela 16 – Valores dos componentes do circuito equivalente e estimativas de erro.

	Aço	Anilina	Sódio/Anilina	Cobre/Anilina	Zinco/Anilina
R_e (Ohm)	3,55 (8,00%)*	16,17 (8,00%)	3,87 (7,38%)	1,88 (9,49%)	4,05 (8,92%)
C_{dc} (F)	$1,19 \cdot 10^{-4}$ (5,24%)	$7,80 \cdot 10^{-5}$ (6,78%)	$6,26 \cdot 10^{-5}$ (4,83%)	$7,45 \cdot 10^{-5}$ (5,19%)	$6,12 \cdot 10^{-5}$ (5,83%)
R_p (Ohm)	8273 (8,06%)	8110 (9,05%)	3226 (5,80%)	2203 (6,97%)	2527 (6,70%)

*Porcentagem de Erro.

CÁPITULO 5:

CONCLUSÕES E

PERSPECTIVAS FUTURAS

5.1 CONCLUSÕES

Através das análises realizadas, percebeu-se que o ânion ligante difenil-4-amina-sulfonato coordenou-se aos íons Cobre e Zinco de maneiras distintas, apesar dos compostos serem produzidos através de rotas praticamente iguais e sob as mesmas condições. O primeiro indício dessa diferença foi observado na análise dos espectros de infravermelho dos compostos. No sulfonato de Cobre houve uma diminuição no número de bandas referentes aos estiramentos assimétricos e simétricos do grupo sulfonato em relação ao número de bandas encontradas no espectro de IV do reagente sulfonato de Bário. Entretanto, no espectro do sulfonato de Zinco não houve mudanças significativas no número de bandas, e por consequência na simetria, sendo semelhante ao sulfonato de Bário anidro utilizado na síntese.

A caracterização térmica dos dois compostos em atmosfera inerte e oxidante acentua a existência de diferenças estruturais entre eles. A desidratação do $\text{Cu}(\text{DAS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ocorre em duas etapas, mostrando que as moléculas de água estão ligadas de maneiras diferentes neste complexo, enquanto que a desidratação do $\text{Zn}(\text{DAS})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ acontece em único estágio. Assim, de acordo com os dados, pode-se admitir que no complexo de Cobre parte das moléculas de água se encontram coordenadas ao íon, enquanto que no complexo de Zinco elas estariam afastadas da esfera de coordenação primária. Os dados e as conclusões são corroborados pelas análises de infravermelho, que mostram o complexo de Zinco com simetria parecida ao sulfonato de Bário anidro.

Na decomposição dos compostos sob atmosfera inerte, até temperatura final de 1000 °C, apenas para o composto de Zinco foi produzido um produto termoestável (ZnO), o que demonstra que o complexo de Cobre sofre um processo de estabilização descrito por Jahn-Teller. Em atmosfera oxidante, foram obtidos o CuO e o ZnO , para os complexos de Cobre e Zinco, respectivamente.

Assim, a partir do conjunto de análises realizadas, foram propostas as seguintes fórmulas para os compostos: $\text{Cu}(\text{DAS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Zn}(\text{DAS})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; reafirmando que, possivelmente no complexo de Cobre, duas águas são de coordenação e quatro

estão afastadas da esfera primária, enquanto que no composto de Zinco, as cinco moléculas de água são de cristalização.

No estudo da interação dos sulfonatos com a polianilina, observou-se que após a adição dos sulfonatos metálicos ocorreu um aumento na corrente em relação à anilina pura. A proporção 1:1 (Anilina:DAS) mostrou os melhores resultados; pois com uma quantidade maior de DAS a solubilidade aumentou consideravelmente impossibilitando a formação dos depósitos; e com uma quantidade maior de anilina a densidade de corrente foi muito baixa.

Na proporção Anilina:DAS determinada, foram preparados os depósitos de polianilina. Na preparação da polianilina sem os sulfonatos houve um aumento na corrente com o aumento do número de ciclos, mostrando que os filmes formados são cada vez mais condutores e mais espessos. Em contraste, com a adição dos sulfonatos ocorre a oxidação do ânion no potencial de 1,0 V, o que faz com que a corrente diminua com o aumento do número de ciclos, tornando os depósitos cada vez mais resistivos.

Na caracterização por infravermelho dos filmes, não foi percebida a presença de grupos carbonila, o que mostra que os filmes não foram degradados; já que a p-benzoquinona é o principal produto de degradação da polianilina. As micrografias mostraram que com a adição dos sulfonatos os filmes tornam-se menos porosos. Porém, há diferença na estrutura dos depósitos dependendo do sulfonato utilizado. Com o NaDAS a estrutura segue um crescimento 2D, enquanto que com $\text{Cu}(\text{DAS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Zn}(\text{DAS})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a estrutura tem um crescimento misto, 2D e 3D. A espectroscopia de impedância eletroquímica dos filmes foi coerente com as análises apresentadas, pois permitiu estabelecer uma ordem de resistência para os depósitos: o depósito de polianilina sem sulfonatos é o mais resistente, seguido pela polianilina com NaDAS e pelos filmes de polianilina com $\text{Cu}(\text{DAS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Zn}(\text{DAS})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Assim, a adição dos sulfonatos permite que os depósitos tenham uma estrutura mais compacta e uma resistência menor, ou seja, são mais condutores.

5.2 PERSPECTIVAS FUTURAS

Objetiva-se que na continuidade futura do trabalho se possa conseguir:

- A obtenção de monocristais dos sulfonatos de Cobre e Zinco.
- O tratamento térmico em atmosfera inerte e redutora do sulfonato de Cobre até uma temperatura superior a 1000 °C e a caracterização do resíduo obtido.
- A caracterização dos resíduos obtidos pelas análises termogravimétricas através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para observar a morfologia.
- O tratamento térmico dos resíduos das análises termogravimétricas para verificar a absorção de gases.
- A obtenção de filmes eletroquímicos em outros intervalos de potencial.
- A obtenção de filmes eletroquímicos com um maior número de ciclos.
- O aumento do intervalo de frequência para a caracterização por espectroscopia de impedância eletroquímica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. YANG, J.; LI, L.; MA, J. F.; LIU, Y. Y.; MA, J. C. Two new barium sulfonates with pillared layered structures. **Journal of Molecular Structure**, 788, 43-48, 2006.
2. YANG, J.; MA, J. F.; WU, D. M.; GUO, L. P.; LIU, J. F. Syntheses, crystal structures and characterization of divalent transition metal sulfonate complexes with *o*-phenanthroline. **Journal of Molecular Structure**, 657, 333-341, 2003.
3. FURUKAWA, Y. Electronic Absorption and Vibrational Spectroscopies of Conjugated Conducting Polymers. **Journal of Physics Chemistry**, 100, 15644-15653, 1996.
4. MAC DIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. Secondary doping in polyaniline. **Synthetic Metals**, 69, 85-92, 1995.
5. DE ARMITT, C.; ARMES, C. P.; WINTER, J.; URIBE, F. A. GOTTESFELD, J. MOMBOURQUETTE, C. Novel N-substituted polyaniline derivative. **Polymers**, 34, 158-162, 1993.
6. NGUYEN, M. T.; KASAI, P.; MILLER, J. L.; DIAZ, A. F. Synthesis and Properties of Novel Water-Soluble Conducting Polyaniline Copolymers. **Macromolecules**, 27, 3625-3631, 1994.
7. CAN, M.; PEKMEZ, N. O.; YILDIZ, A. Theoretical investigation of the proton effect on electropolymerization of aniline. **Polymer**, 44, 2585-2588, 2003.
8. POURNAGHI-AZAR, M. H.; HABIBI, B. Electropolymerization of aniline in acid media on the bare and chemically pre-treated aluminum electrodes: A comparative characterization of the polyaniline deposited electrodes. **Electrochimica Acta**, 52, 4222-4230, 2007.
9. RAJ, J.A.; MATHIYARASU, J.; VEDHI, C.; MANISANKAR, P. Eletrochemical synthesis of nanosize polyaniline from aqueous surfactant solutions. **Materials Letters**, 64, 895-897, 2010.
10. HU, Z. A.; SHANG, X. L.; YANG, Y. Y.; KONG, C.; WU, H. Y. The electrochemical synthesis of polyaniline/polysulfone composite films and electrocatalytic activity for ascorbic acid oxidation. **Electrochimica Acta**, 51, 3351-3355, 2006.
11. TAWDE, S.; MUKESH, D.; YAKHMI, J. V. Redox behavior of polyaniline as influenced by aromatic sulphonate anions: cyclic voltammetry and molecular modeling. **Synthetic Metals**, 125, 401-413, 2002.
12. ZHENG, L.; XIONG, L.; LIU, C.; JIN, L. Electrochemical synthesis of a novel sulfonated polyaniline and its electrochemical properties. **European Polymer Journal**, 42, 2328-2333, 2006.

13. PUD, A.; OGURTSOV, N.; KORZHENKO, A.; SHAPOVAL, G. Some aspects of preparation methods and properties of polyaniline blends and composites with organic polymers. **Progress in Polymer Science**, 28, 1701-1753, 2003.
14. WANG, M.; JIANG, H.; WANG, Z. C. Dehydration studies of Co (II), Cu (II) e Zn (II) methanesulfonates. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 85, 751-754, 2006.
15. WANG, M.; SONG, Z. G.; JIANG, E. H.; GONG, E. H. Thermal decomposition of metal methanesulfonates in air. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 98, 801-806, 2009.
16. ZHANG, L. H.; JIANG, H. GONG, H.; SUN, Z. L. Characteristics of thermal decomposition products of rare earth, alkali earth metal and transition metal *p*-toluenesulfonates. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 79, 731-735, 2005.
17. MACHADO, L. C.; MARINS, A. A. L.; MURI, E. J. B.; BIONDO, A.; MATOS, J. R.; MAZALI, I. O. Complexation of the Fe(III) and Fe(II) sulphates with diphenyl-4-amine barium sulphonate (DAS): Synthesis, thermogravimetric and spectroscopic studies. **Journal of Thermal Analysis Calorimetry**, 87, 289-296, 2009.
18. MACHADO, L. C.; MARINS, A. A. L.; MURI, E. J. B.; LACERDA, J. A. S.; BALTHAR, V. O.; FULVIO, P. F.; FREITAS, J. C. C. Thermogravimetric And Spectroscopic Investigation Of The Reaction Products Between Sodium Diphenylamine-4- Sulfonate And Lanthanum (III) Chloride Hydrated. **Journal of Thermal Analysis Calorimetry**, 75, 615-621, 2004.
19. CHARBONNIER, F. Thermal behavior of some compounds of methanesulfonic acid with transition metals. **Thermochimica Acta**, 33, 31-39, 1978.
20. LU, J. ; FAN, J. ; XU, R. ; ROY, S. ; ALI, N.; GAO, Y. Synthesis of alkyl sulfonate/alcohol-protected γ -Fe₂O₃ nanocrystals with narrow size distributions. **Journal of Colloid Interface Science**, 258, 427-431, 2003.
21. LIU, Y.; LIAO, L.; LI, J.; PAN, C. From Copper Nanocrystalline to CuO Nanoneedle Array: Synthesis, Growth Mechanism, and Properties. **Journal Physical Chemistry C**, 111, 5050-5056, 2007.
22. SON, D. I.; YOU, C. H.; KIM, T. W. Structural, optical, and electronic properties of colloidal CuO nanoparticles formed by using a colloid-thermal synthesis process. **Applied Surface Science**, 255, 8794-8797, 2009.
23. XU, C.; LIU, Y.; XU, G.; WANG, G. Preparation and Characterization of CuO nanorods by thermal decomposition of CuC₂O₄ precursor. **Materials Research Bulletin**, 37, 2365-2372, 2002.
24. JIA, Z.; YUE, L.; ZHENG, Y.; XU, Z. The convenient preparation of porous CuO via copper oxalate precursor. **Materials Research Bulletin**, 43, 2434-2440, 2008.

25. HE, Y. A novel solid-stabilized emulsion approach to CuO nanostructured microspheres. **Materials Research Bulletin**, 42, 190-195, 2007.
26. GAO, S.; ZHANG, H.; WANG, X.; DENG, R.; SUN, D.; ZHENG, G. ZnO-Based Hollow Microspheres: Biopolymer-Assisted Assemblies from ZnO Nanorods. **Journal Physical Chemistry B**, 110, 15847-15852, 2006.
27. CHIANELLA, C.; PALOMBARI, R.; PETRICCA, A. Eletrochemical hydrogen doping of zinc oxide: A study of the oxide-proton conductor interface. **Electrochimica Acta**, 52, 369-372, 2006.
28. SANTOS, A. V.; MATOS, J. R. Dehydration studies of rare earth *p*-toluenosulfonate hydrates by TG/DTG and DSC. **Journal of Alloys and Compounds**, 344, 7195-198, 2002.
29. VICENTI, Juliano Rosa de Menezes. **Síntese e Análise Estrutural de Novos Polímeros de Coordenação envolvendo Seleninatos de Metais Alcalinos e Alcalinos Terrosos**. 2007. 129 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2007.
30. LI, F. F.; MA, J. F.; YANG, J.; LIU, Y. Y. Synthesis and Crystal Structure of a Novel Silver Sulfonate involving Ag-C interactions. **Journal of Chemical Crystallograph**, 38, 525-528, 2008.
31. FARIAS, R. F. **Química de Coordenação: fundamentos e atualidades**. 1ª edição. Campinas: Editora Átomo, 2005.
32. MOURA, M. F. V.; MATOS, J. R.; FARIAS, R. F. Thermal degradation study of gadolinium and lutetium methanesulfonates. **Thermochimica Acta**, 414, 159-166, 2004.
33. YUAN, Y. P.; MAO, J. G.; SONG, J. L. Synthesis, characterizations and crystal structures of two new lead (II) amino and carboxylate-sulfonates with a layered and a pillared layered structure. **Journal of Solid State Chemistry**, 177, 922-927, 2004.
34. SANTOS, C. O. P.; CASTELLANO, E. E.; MACHADO, L. C.; VICENTINI, G. Crystal Structures of Neodymium and Holmium Trifluoromethanesulfonate Enneahydrated. **Inorganica Chimica Acta**, 110, 83-86, 1985.
35. SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; LANGFORD, C. H. **Inorganic Chemistry**. 2ª edição. New York: Oxford, 1998.
36. CIÉSLA, P.; PRZEMYSŁAW, K.; MYTYCH, STASICKA, Z. Homogeneous photocatalysis by transition metal complexes in the environment. **Journal of Molecular Catalysis**, 224, 17-33, 2004.
37. SHARMA, R. P.; SHARMA, R.; BALA, R.; RYCHLEWKA, U.; WARZAJTIS. Layered solids based on second-sphere coordination interactions: synthesis, spectroscopic characterization, crystal structure and packing of two copper(II)

naphthalene-2-sulfonates. **Journal of Molecular Structure**, 738, 291-298, 2005.

38. LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. 5ª edição. São Paulo: Edgard Blücher, 1999.

39. JONES, C. J. **A Química dos elementos dos blocos d e f**. 1ª edição. São Paulo: Bookman Editora, 2002.

40. RODRIGUES, Paula Cristina. **Síntese, Caracterização e Correlações Estrutura/Propriedades de Redes Mistas de Polianilina/Poliuretano com Arquitetura Molecular Pré-Desenhada**. 2004. 117 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

41. PRASAD, K. R.; MUNICHANDRAIAH, N. Potentiodynamic deposition of polyaniline on non-platinum metals and characterization. **Synthetic Metals**, 123, 459-468, 2001.

42. PREVOST, V.; PETIT, A.; PLA, F. Studies on chemical oxidative copolymerization of aniline and o-alkoxysulfonated anilines: II. Mechanistic approach and monomer reactivity ratios. **European Polymer Journal**, 35, 1229-1236, 1999.

43. PAWAR, P.; GAIKAWAD, A. B.; PATIL, P. P. Electrochemical synthesis of corrosion protective polyaniline coatings on mild steel from aqueous salicylate medium. **Science and Technology of Advanced Materials**, 7, 732-744, 2006.

44. MORAES, Sandra Regina. **Síntese e Caracterização da Mistura de Polianilina em Diferentes Matrizes Poliméricas para Proteção contra a Corrosão de Ligas Metálicas**. 2005. 163 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

45. MATTOSO, L. H. Polianilinas: Síntese, Estrutura e Propriedades. **Química Nova**, 19, 388-399, 1996.

46. SAZOU, D.; KOUROUZIDOU, M.; PAVLIDOU, E. Potentiodynamic and potentiostatic deposition of polyaniline on stainless steel: Electrochemical and structural studies for a potential application to corrosion control. **Electrochimica Acta**, 52, 4385-4397, 2007.

47. KRALJIC, M.; MANDIC, Z.; DUIC, L. Inhibition of steel corrosion by polyaniline coatings. **Corrosion Science**, 45, 181-198, 2003.

48. DEBERRY, D. W. Modification of the electrochemical and corrosion behavior of stainless steels with an electroactive coating. **Journal of the Electrochemical Society**, 132, 1022-1026, 1985.

49. WESSLING, B. Passivation of Metals by Coating with Polyaniline: Corrosion Potential Shift and Morphological Changes. **Advanced Materials**, 6, 226-228, 1994.

50. KINLEN, P. J.; SILVERMAN, D. C.; JEFFREYS, C. R. Corrosion protection using polyaniline coating formulations. **Synthetic Metals**, 85, 1327-1332, 1997.
51. ÖZYILMAZ, A. T.; ERBIL, M.; YAZICI, B. The electrochemical synthesis of polyaniline on stainless steel and its corrosion performance. **Current Applied Physics**, 6, 1-9, 2006.
52. PREVOST, V.; PETIT, A.; PLA, F. Studies on chemical oxidative copolymerization of aniline and o-alkoxysulfonated anilines: I. Synthesis and characterization of novel self-doped polyanilines. **Synthetic Metals**, 104, 79-80, 1999.
53. LYUTOV, V.; GEORGIEV, G.; TSAKOVA, V. Comparative study on the electrochemical synthesis of polyaniline in the presence of mono- and poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic) acid. **Thin Solid Films**, 517, 6681-6688, 2009.
54. DIMITRIEV, O. P. Doping of polyaniline by transition metal salts: effect of metal cation on the film morphology. **Synthetic Metals**, 142, 299-303, 2004.
55. YANG, C.; CHEN, C. Synthesis, characterization and properties of polyanilines containing transition metals ions. **Synthetic Metals**, 153, 133-136, 2005.
56. HASIK, M.; PALUSZKIEWICZ, C.; BIELANSKA, E. Reactions of polyaniline with transition metals ions in nonaqueous solutions. **Journal of Molecular Structure**, 744-747, 677-683, 2005.
57. DIMITRIEV, O. P. Doping of polyaniline by transition-metal salts. **Macromolecules**, 37, 3388-3395, 2004.
58. IZUMI, C. M. S.; CONSTANTINO, V. R. L.; FERREIRA, A. M. C.; TEMPERINI, M. L. A. Spectroscopic characterization of polyaniline doped with transition metal salts. **Synthetic Metals**, 156, 654-663, 2006.
59. MACHADO, L. C.; MARINS, A. A. L.; PIRES, J. M.; JORGE, F. E. Estrutura e Propriedades da Difenil-4-Amina Sulfonato de Sódio: Um Dopante de Filmes Condutores. **Química Nova**, 29, 977-982, 2006.
60. SOUZA, S. A. **Composição Química dos Aços**. 1ª edição. São Paulo: Edgard Blücher, 1989.
61. SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 6ª edição. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 1998.
62. XU, Z. P.; BRATERMAN, P. S. High affinity of dodecylbenzene sulfonate for layered double hydroxide and resulting morphological changes. **Journal of Materials Chemistry**, 13, 268-273, 2003.
63. BEENTJES, P. C. J.; VAN DEN BRAND, J.; DE WIT, J. H. W. Interaction of ester and acids groups containing organic compounds with iron oxide surfaces. **Journal**

Adhesion Science Technology, 20, 1-18, 2006.

64. JCPDS – International Centre for Diffraction Data. 45-0937, 1996.

65. YAMADA, H.; SOEJIMA, Y.; ZHENG, X. G.; KAWAMIN, G. ICSD: Detailed View Collection Code 92364, 2000.

66. SHOUXIN, C.; WENXIA, F.; HAIQUAN, H.; ZHE, F. ICSD: Detailed View Collection Code 163380, 2009.

67. MAZEIKIENĖ, R.; MALINAUKAS, A. Kinetic study of the electrochemical degradation of polyaniline. **Synthetic Metals**, 123, 349-354, 2001.

68. GIROTTO, E. M.; DE PAOLI, M. A. Transporte de massa em polímeros intrinsecamente condutores: importância, técnicas e modelos teóricos. **Química Nova**, 22, 358-368, 1999.

69. WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. 1ª edição. São Paulo: Edusp, 2003.